A. F. Holleman

ордин. проф. университета въ Амстердамѣ.

УЧЕБНИКЪ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ.

Съ 85 рисунками въ текстѣ.

Переводъ съ 5-го нѣмецкаго изданія

А В Генерозова

ИЗДАНІЕ ВТОРОЕ

Измѣненное и дополненное.

МОСКВА.

Типо-литографія В. Рихтеръ, Тверская, Мамоновскій пер., с. д.

1908.

Ко второму изданію русскаго перевода.

Первое русское изданіе предлагаемой книги, выпущенное въ 1903 г. разошлось сполна. Съ каждымъ годомъ спросъ на Учебникъ Органической химіи возрасталъ, поэтому я счелъ возможнымъ выпустить 2-ое изданіе книги, переведенное полностью съ 5-го нѣм. изданія. По сравненію съ 2-мъ нѣм. изданіемъ текстъ значительно измѣнился; многое авторомъ было выпущено, еще того больше включено новѣйшихъ данныхъ изъ области органической химіи.

Тяжелую работу чтенія корректуръ раздѣлялъ со мной Н. А. Ряховскій, которому приношу искреннюю благодарность.

А. В. Генерозовъ.

Декабрь 1907 г.

Къ первому русскому изданію.

Широкое развитіе теоретической химіи, наблюдаемое за послѣднее время, не замедлило отразиться на физіономіи новѣйшихъ руководствъ по различнымъ отдѣламъ химіи. Электролитическая теорія растворовъ, ученіе о фазахъ и равновѣсіяхъ, скорости реакцій, явленія катализа и т. д., — все это начинаетъ завоевывать подобающее мѣсто въ курсахъ неорганической и органической химіи. Наиболѣе яркимъ примѣромъ въ этомъ родѣ являются „Основы неорганической химіи" В. Оствальда, „Учебникъ неорганической химіи" A. F. Holleman'a и наконецъ въ области органической химіи предлагаемый „Учебникъ органической химіи" того же A. F. Holleman'a.

Послѣ изданія въ 1903 году перевода названной книги В. Оствальда естественно было поискать что-либо, соотвѣтствующее въ области органической химіи. Съ этой точки зрѣнія наиболѣе подходящимъ представляется Учебникъ органической химіи A. F. Holleman'a. Въ послѣдующемъ предисловіи автора читатель найдетъ краткую характеристику этой книги; къ этому мы не можемъ ничего добавить, кромѣ того, что, по нашему сужденію, авторъ мастерски справился съ поставленной себѣ задачей. Смѣемъ думать, что въ нашей небогатой руководствами литературѣ по органической химіи предлагаемый переводъ окажется далеко не лишнимъ и облегчитъ занимающимся нелегкій трудъ усвоенія науки объ органическихъ веществахъ.

Авторъ часто дѣлаетъ ссылки на свой „Lehrbuch d. anorganischen Chemie"; въ русскомъ переводѣ въ соотвѣтствующихъ мѣстахъ даны указанія на стр. „Основъ неорганической химіи" В. Оствальда.

Трудъ чтенія корректуръ раздѣлялъ со мной приватъ-доцентъ И. В. Егоровъ; за это, а также за цѣлый рядъ полезныхъ указаній я приношу ему глубокую благодарность.

Переводчикъ и издатель

А. В. Генерозовъ.

ПРЕДИСЛОВІЕ КЪ I-МУ НѢМЕЦКОМУ ИЗДАНІЮ.

Нельзя не признать, что существующіе краткіе учебники органической химіи въ большинствѣ случаевъ даютъ слишкомъ громадный фактическій матеріалъ; число соединеній, которыя въ нихъ приводятся, часто столь значительно, что они могутъ только дѣйствовать удручающимъ образомъ на начинающихъ. Напротивъ того, идейное содержаніе названной части химіи въ такой же степени иногда отступаетъ на задній планъ; такъ, напримѣръ, обоснованіе структурныхъ формулъ подчасъ оставляетъ желать многаго. Насколько полезны иногда эти книги для справокъ, настолько же мало пригодны онѣ въ качествѣ учебниковъ, какъ каждый, конечно, знаетъ это по собственному опыту.

Въ предлагаемой книгѣ я пытался, съ одной стороны, ограничить фактическій матеріалъ и, съ другой стороны, выдвинуть на первый планъ теоретическую часть. Поэтому почти для всѣхъ соединеній приведены доказательства ихъ строенія. Впрочемъ, въ ароматическомъ ряду это оказалось невыполнимымъ для многозамѣщенныхъ соединеній; въ виду этого методы опредѣленія положенія замѣщающихъ группъ въ этомъ ряду разсматриваются въ особой главѣ.

Въ соотвѣтствующихъ мѣстахъ вводятся физико-химическія теоріи, напримѣръ, законы этерификаціи, іонизаціи и другіе... Равнымъ образомъ я не обошелъ молчаніемъ такіе важные техническіе процессы, какъ полученіе спирта, тростниковаго сахара и т. д. Эта книга должна разсматриваться прежде всего, какъ учебникъ, и нисколько не претендуетъ на то, чтобы быть „Бейльштейномъ“ въ очень сокращенномъ видѣ.

Гронингенъ (Нидерланды), октябрь 1898.

A. F. Holleman.

Предисловіе къ V-му нѣмецкому изданію.

Отдѣлъ о бѣлковыхъ веществахъ, съ одной стороны, былъ сокращенъ, съ другой стороны, дополненъ статьей о строеніи бѣлковой молекулы, написанной на основаніи изслѣдованій Эмиля Фишера.

Амстердамъ, конецъ октября 1906 года.

A. F. H.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

ПЕРВАЯ ЧАСТЬ.

Жирныя соединенія.

Стр.

ВТОРАЯ ЧАСТЬ.

Ароматическія соединенія. Соединенія съ замкнутой цѣпью атомовъ.

ВВЕДЕНІЕ.

1. Подъ именемъ *органической химіи* разумѣется химія углеродистыхъ соединеній. Употребленіе слова „органическій" въ этомъ опредѣленіи не отвѣчаетъ больше современному состоянію нашего знанія. Оно беретъ свое начало съ того времени (съ начала девятнадцатаго столѣтія), когда полагали, что химическія превращенія, происходящія въ организмѣ животныхъ и растеній, могутъ совершаться только подъ вліяніемъ особой таинственной силы, *жизненной силы*. Неудачный исходъ нѣкоторыхъ попытокъ искусственно приготовить такія „органическія" соединенія привелъ къ указанному представленію, въ правильности котораго почти до 1840 года вообще были такъ твердо убѣждены, что, напримѣръ, еще Берцеліусъ питалъ лишь малую надежду относительно возможности открыть причину, почему элементы въ мертвой природѣ, повидимому, ведутъ себя иначе, нежели въ живомъ организмѣ. Въ то время органическая химія ограничивалась изученіемъ тѣхъ соединеній, которыя являются въ растительномъ и животномъ тѣлѣ, равно какъ и тѣхъ болѣе или менѣе сложныхъ продуктовъ распада, которые могли быть приготовлены изъ нихъ путемъ примѣненія различныхъ вспомогательныхъ средствъ. Хотя среди нихъ знали много такихъ, которыя не встрѣчались въ мертвой природѣ, но построить сложное тѣло изъ продуктовъ его распада или же приготовить какое-нибудь органическое соединеніе искуственнымъ путемъ (синтетически) внѣ организма считалось невозможнымъ.

Вёлеръ, правда, уже въ 1828 году добылъ изъ неорганическихъ соединеній одно органическое, *мочевину*, въ ея естественныхъ условіяхъ, продуктъ обмѣна веществъ въ животномъ организмѣ. Однако, сначала этому открытію мало придавали значенія, потому что думали, что это вещество стоитъ какъ разъ на границѣ органическихъ и неорганическихъ соединеній. Дѣйствительно, синтезъ мочевины въ теченіе цѣлаго ряда лѣтъ оставался единственнымъ въ этомъ родѣ хорошо извѣстнымъ примѣромъ. Только около средины девятнадцатаго столѣтія число такихъ наблюденій стало возрастать. Синтезы уксусной кислоты (Кольбе) и многихъ другихъ веществъ, напримѣръ, жировъ (Бертло) упрочили мало-по-малу создававшійся взглядъ, что въ живой и мертвой природѣ господствуютъ одни и тѣже законы.

Хотя благодаря указаннымъ синтезамъ проводимое раньше принципіальное различіе между органической и неорганической химіей по-

теряло подъ собой почву, однако старыя названія удержались. Наблюденіе, показавшее, что почти всѣ соединенія, встрѣчающіяся въ растительномъ и животномъ организмѣ, содержатъ въ себѣ углеродъ, привело къ тому, что *соединенія углерода* были систематизированы въ особый отдѣлъ подъ именемъ органической химіи.

Благодаря многочисленнымъ открытіямъ, сдѣланнымъ въ этой области, въ Германіи особенно Либихомъ, Вёлеромъ и ихъ учениками, во Франціи Дюма, Лораномъ и Жераромъ, органическая химія постепенно получила совершенно другой видъ. Старое дѣленіе на группы родственнаго происхожденія (растительная химія, животная химія) или на такія группы, которыя имѣютъ нѣкоторыя общія свойства (напримѣръ, растительныя кислоты, растительныя основанія, индифферентныя растительныя тѣла) утратило свой смыслъ и уступило мѣсто раціональной классификаціи, которая мало-по-малу превратилась въ современную, общепринятую.

2. Значительное количество открытыхъ до сихъ поръ синтезовъ дѣлаетъ вѣроятнымъ, что въ будущемъ постепенно удастся приготовить искусственно *всѣ*, даже самыя сложныя, соединенія углерода (какъ, напримѣръ, бѣлки); поэтому является законнымъ вопросъ о томъ, полезно ли изучать въ концѣ концовъ химію углеродистыхъ соединеній, какъ особую часть химіи. Отвѣтъ на этотъ вопросъ можетъ быть только утвердительный, главнымъ образомъ по двумъ основаніямъ.

Прежде всего, потому что число извѣстныхъ углеродистыхъ соединеній чудовищно велико. Оно превышаетъ уже теперь 100000 и оказывается *больше*, чѣмъ число соединеній всѣхъ прочихъ элементовъ, вмѣстѣ взятыхъ [1]). Во вторыхъ, потому что углеродистыя соединенія обнаруживаютъ нѣкоторыя особенности, которыя или совсѣмъ не встрѣчаются въ соединеніяхъ другихъ элементовъ или, если встрѣчаются, то сравнительно рѣдко. Въ то время какъ, напримѣръ, большинство неорганическихъ соединеній могутъ подвергаться высокимъ температурамъ, не разлагаясь, углеродистыя соединенія почти всѣ безъ исключенія разлагаются при накаливаніи. Въ общемъ, они гораздо менѣе стойки по отношенію къ химическимъ и физическимъ вліяніямъ, нежели неорганическія тѣла. Поэтому для изслѣдованія углеродистыхъ соединеній приходится примѣнять иные методы, нежели тѣ, которые практикуются для неорганическихъ веществъ.

Дальнѣйшая особенность состоитъ въ томъ, что очень многія углеродистыя соединенія, имѣющія одинаковый процентный составъ и одинаковый молекулярный вѣсъ обнаруживаютъ совершенно различное химическое и физическое отношеніе. Соединеній съ формулой $C_9H_{10}O_3$, напримѣръ, уже до 1900 года извѣстно было 82. Это явленіе, называемое *изомеріей*, почти совсѣмъ не наблюдается въ неорганической химіи. Поэтому необходимо изслѣдовать, отъ чего оно зависитъ.

Все это заставляетъ признать полезнымъ и далѣе разсматривать углеродистыя соединенія сами по себѣ.

---

[1]) Въ лексиконѣ углеродистыхъ соединеній Рихтера и въ трехъ его дополнительныхъ выпускахъ перечислено 112164 соединенія.

Качественный и количественный анализъ органическихъ соединенiй.

3. Опытъ показалъ, что въ большинствѣ углеродистыхъ химическихъ соединенiй встрѣчается лишь весьма небольшое число другихъ элементовъ. Главнымъ образомъ, это—*водородъ*, *кислородъ* и *азотъ*. Соединенiя, содержащiя *галоиды*, болѣе рѣдки, еще меньше того соединенiй, содержащихъ *сѣру* или *фосфоръ*. Наконецъ, углеродистыя соединенiя, въ которыя входятъ еще другiе элементы, хотя и извѣстны, но число ихъ теряется въ чрезвычайно большой массѣ соединенiй, состоящихъ изъ ранѣе названныхъ элементовъ. Для нѣкоторыхъ элементовъ соединенiя съ углеродомъ совсѣмъ неизвѣстны.

Чтобы опредѣлить *родъ* входящихъ въ соединенiе элементовъ, необходимо произвести *качественный* анализъ. По отношенiю къ углеродистымъ соединенiямъ это теоретически очень просто: ихъ подвергаютъ окисленiю. Углеродъ сгораетъ въ двуокись углерода, которая обнаруживается, при пропусканiи въ известковую воду, по появленiю мути; водородъ окисляется въ воду, азотъ выдѣляется въ газообразномъ видѣ; сѣра переводится въ сѣрную и фосфоръ, соотвѣтственно, въ фосфорную кислоту. Если органическое соединенiе содержитъ галоиды, то его окисляютъ въ присутствiи азотнокислаго серебра, вслѣдствiе чего получается галоидное серебро. Другiе элементы послѣ окисленiя оказываются также въ формѣ легко идентифицируемыхъ соединенiй. Это переведенiе въ неорганическiя соединенiя имѣетъ слѣдующую цѣль.

Если растворить въ водѣ органическое соединенiе, разъ это возможно, то элементы, входящiе въ его составъ, большею частью не находятся въ состоянiи iоновъ; вслѣдствiе же окисленiя элементы переходятъ или непосредственно въ iонизированное состоянiе, или соединяются съ кислородомъ въ iонизирующiя группы (CO_3'', SO_4'' и др). Только тогда они могутъ быть обнаружены съ помощью обычныхъ неорганическихъ реакцiй.

Окисленiе производится различнымъ образомъ и видоизмѣняется соотвѣтственно химическому отношенiю элемента, который хотятъ открыть. Если дѣло идетъ объ открытiи углерода, водорода и азота, то чаще всего примѣняется окись мѣди. Вещество смѣшивается съ окисью мѣди и эта смѣсь нагрѣвается въ стеклянной трубкѣ, запаянной съ одного конца. Кислородъ окиси мѣди окисляетъ углеродъ и водородъ. Азотъ выдѣляется въ газообразной формѣ; чтобы обнаружить его, выбираютъ тотъ же самый путь, какъ и при количественномъ опредѣленiи азота (см. ниже). Когда хотятъ обнаружить галоиды, сѣру, фосфоръ и т. д., то практичнѣе окислять изслѣдуемое тѣло концентрированной азотной кислотой въ запаянной трубкѣ.

Качественное изслѣдованiе путемъ окисленiя является общимъ методомъ; онъ можетъ примѣняться всегда и даетъ вполнѣ удовлетворительные результаты. Извѣстны, конечно, также и другiе методы, которые во многихъ случаяхъ быстрѣе и проще приводятъ къ желаемой цѣли; однако, если какимъ-либо такимъ методомъ *не* находятъ тотъ или иной элементъ, то не вполнѣ еще достовѣрно, что его все-таки

нѣтъ въ соединеніи. Поэтому въ сомнительныхъ случаяхъ всегда приходится прибѣгать къ окисленію.

Содержаніе *углерода* можно обнаружить въ большинствѣ случаевъ накаливаніемъ вещества безъ доступа воздуха (сухая перегонка): иногда происходитъ выдѣленіе чернаго угля (обугливаніе), или выдѣляются пары, которые по ихъ запаху или по другимъ свойствамъ, напр., по тому, что при зажиганіи они горятъ коптящимъ пламенемъ, можно признать за соединенія углерода.

4. Азотъ многихъ органическихъ соединеній можетъ быть переведенъ въ амміакъ, путемъ нагрѣванія съ натронной известью или съ концентрированной сѣрной кислотой. Другой методъ Л а с с е н ь е, весьма широко примѣняемый для открытія названнаго элемента, состоитъ въ томъ, что изслѣдуемое вещество нагрѣваютъ съ кусочкомъ натрія или калія въ узкой пробирочкѣ изъ очень тугоплавкаго стекла. Если соединеніе содержитъ въ себѣ азотъ, то при этомъ образуется ціанистый натрій (или калій), который легко узнать, переводя его въ берлинскую лазурь.

Послѣднее производится слѣдующимъ образомъ: накаленную пробирку, еще горячую, погружаютъ въ воду, при чемъ она растрескивается, и образовавшійся ціанистый калій переходитъ въ растворъ; къ нему прибавляютъ одну каплю раствора соли закиси и окиси желѣза, а затѣмъ немного соляной кислоты. Если былъ ціанистый калій, то онъ превращается теперь въ берлинскую лазурь, которая плаваетъ въ жидкости въ видѣ хлопчатаго осадка.

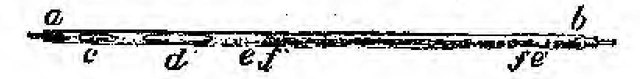
5. *Галоиды* (хлоръ, бромъ и іодъ) при нагрѣваніи съ негашеной известью, окисью кальція, переводятся въ галоидный кальцій. Весьма чувствительный пріемъ для открытія хлора и брома состоитъ въ томъ, что немного вещества вмѣстѣ съ окисью мѣди вноситъ въ безцвѣтное пламя Бунзеновской горѣлки. При этомъ получается галоидное соединеніе мѣди, которое улетучивается и при этомъ окрашиваетъ пламя въ превосходный зеленый цвѣтъ. Оба метода примѣнимы во всѣхъ случаяхъ.

Сѣру можно иногда узнать, нагрѣвая соединеніе съ кусочкомъ натрія въ узкой пробиркѣ. При этомъ образуется сѣрнистый натрій, который удобнѣе всего обнаружить, если охлажденную массу, смочивши слегка водой, помѣстить на бѣлую серебряную монету. На ней сейчасъ же получается черное пятно сѣрнистаго серебра.

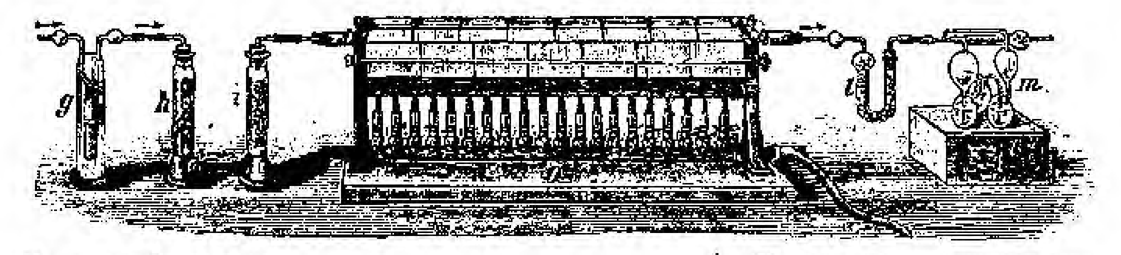
Методовъ качественнаго опредѣленія кислорода неизвѣстно; Присутствіе его доказывается лишь на основаніи количественнаго анализа.

6. Послѣ того какъ качественнымъ изслѣдованіемъ опредѣлены присутствующіе въ соединеніи элементы, слѣдуетъ *количественный* анализъ, т.-е. опредѣленіе *количества* каждаго элемента, входящаго въ соединеніе. Въ неорганической химіи методы, употребляемые для качественнаго изслѣдованія, чаще всего отличны отъ тѣхъ, которые находятъ приложеніе при количественномъ опредѣленіи; въ органической химіи методы для обоего рода изслѣдованій въ принципѣ одинаковы, такъ какъ для количественнаго анализа какого-либо органическаго соединенія прибѣгаютъ также къ окисленію.

Опредѣленіе *углерода* и *водорода* всегда производится въ *одной* операціи. Употребительный еще и до сихъ поръ для этого методъ, такъ называемый *элементарный анализъ*, въ главныхъ чертахъ разработанъ Либихомъ и большей частью производится слѣдующимъ образомъ (рис. 1): въ печи для сожженія *O* въ желобкѣ лежитъ открытая съ обоихъ концовъ трубка *ab* изъ тугоплавкаго стекла (на рис.



Трубка для сожженія.



Сушильный аппаратъ. *Поглотительные аппараты.*

Рис. 1. Элементарный анализъ.

изображена еще разъ надъ печью). Эта трубка примѣрно на двѣ трети ея длины наполнена крупнозернистой окисью мѣди *ff*. Въ свободную часть трубки помѣщается фарфоровая или платиновая лодочка *d*, содержащая отвѣшенное количество анализируемаго вещества. Затѣмъ въ трубку вводятъ спираль *c* (свернутую изъ сѣтки красной мѣди) изъ окисленной мѣди, и конецъ трубки *a* соединяютъ съ *сушильнымъ аппаратомъ g, h, i*, въ которомъ нужный для сжиганія токъ воздуха или кислорода освобождается отъ угольной кислоты и водяного пара. (Въ *g* находится крѣпкій растворъ ѣдкаго кали, въ *h*—натронная известь, въ *i* — хлористый кальцій). Другой конецъ трубки для сожженія *b* соединяютъ съ взвѣшенной U — образной трубкой *l*, наполненной зерненымъ *хлористымъ кальціемъ* и предназначаемой для улавливанія, образующейся при сжиганіи вещества, воды и въ свою очередь соединенной наконецъ съ взвѣшеннымъ *кали-аппаратомъ m*, въ которомъ образовавшаяся углекислота поглощается крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали. Этотъ аппаратъ представленъ на рис. 2. Газы поступаютъ въ аппаратъ слѣва, циркулируютъ черезъ три шарика съ ѣдкимъ кали и оставляютъ его черезъ трубочку, наполненную натронной известью.

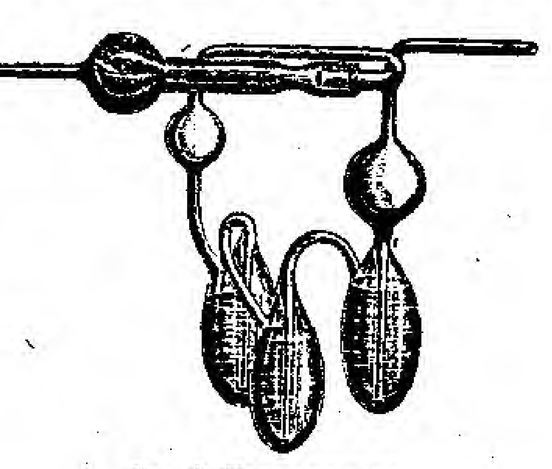


Рис. 2. Кали-аппаратъ.

Убѣдившись, что соединительные каучуки аппаратовъ пригнаны герметически, пропускаютъ черезъ всю систему медленнымъ токомъ чистой воздухъ по направленію отъ сушильнаго аппарата; затѣмъ нагрѣваютъ трубку для сожженія; осторожно накаливая то мѣсто трубки, гдѣ находится лодочка, сжигаютъ вещество; вмѣсто тока воздуха можно теперь же протягивать черезъ систему токъ кислорода. Съ помощью накаленной до красна окиси мѣди углеродъ окисляется въ углекислоту и водородъ въ воду. Токъ кислорода имѣетъ назначеніе сполна сжигать остающіяся частички угля. Привѣсъ въ хлоркальціевой трубочкѣ и кали-аппаратѣ даетъ количество образовавшейся воды и углекислоты, по которымъ вычисляютъ количество водорода и углерода, содержащихся во взятомъ количествѣ соединенія.

Если вещество заключаетъ въ себѣ *азотъ* или *галоидъ*, то въ трубку на концѣ b, обращенномъ къ поглотительнымъ аппаратамъ, вставляютъ возстановленную мѣдную спираль. Накаленная мѣдь разлагаетъ окислы азота, которые могутъ образоваться (иначе они поглотились бы въ кали-аппаратѣ и были бы взвѣшены, какъ CO_2), и задерживаетъ также галоиды, давая съ ними соединенія. Для послѣдней цѣли лучше пользоваться серебряной спиралью.

Въ предшествующимъ изложеніи имѣлось въ виду выяснить лишь принципъ элементарнаго анализа. На практикѣ методъ много видоизмѣняется. Вещества, очень трудно сгорающія, смѣшиваютъ съ хромовокислымъ свинцомъ, такъ какъ послѣдній дѣйствуетъ, какъ сильный окислитель. Это же окислительное средство примѣняютъ всегда при анализѣ тѣлъ, содержащихъ сѣру; при окисленіи ихъ образуется сѣрнокислый свинецъ, выдерживающій красное каленіе, тогда какъ при сжиганіи съ окисью мѣди образуется сѣрнистый ангидридъ, который и поглощается въ кали-аппаратѣ. Другой способъ улавливать сѣрнистый газъ состоитъ въ томъ, что въ концѣ b помѣщаютъ слой перекиси свинца (PbO_2) и слегка нагрѣваютъ ее; SO_2 сполна поглощается перекисью свинца, при чемъ образуется $PbSO_4$.

7. Опредѣленіе азота большей частью производится въ настоящее время въ такомъ же аппаратѣ, какой былъ описанъ для элементарнаго анализа. Вмѣсто сушильнаго аппарата g, h, i пользуются аппаратомъ для полученія углекислоты; съ помощью его до начала сожженія сполна вытѣсняется воздухъ изъ трубки. Поглотительные аппараты замѣняются одной трубочкой, отводящей свободный азотъ. Послѣ того, какъ изъ аппарата вытѣсненъ воздухъ, а мѣдная спираль и передній слой окиси мѣди достаточно накалились, начинаютъ сжиганіе; выдѣляющійся газъ собираютъ въ открытую снизу, градуированную трубку (эвдіометръ), которая нижнимъ концомъ погружена въ ртуть и наполнена ртутью; надъ ртутью находится крѣпкій растворъ ѣдкаго кали (послѣдній для поглощенія углекислоты). Могущіе образоваться окислы азота разлагаются возстановленной мѣдной спиралью. По окончаніи сожженія вновь пропускаютъ черезъ аппаратъ токъ углекислоты, чтобы вытѣснить въ эвдіометръ еще находящійся въ трубкѣ азотъ. Эвдіометръ вмѣстѣ съ ртутью, щелочью и газомъ помѣщаютъ въ широкій цилиндръ съ водой. Ртуть и ѣдкое кали вытѣсняются водой; отсчитываютъ число кубическихъ сантиметровъ азота (при чемъ эвдіометръ держать въ такомъ положеніи, чтобы жидкость внутри и сна-

ружи трубки находилась на одномъ уровнѣ) и отсюда вычисляютъ содержаніе азота въ соединеніи.

Въ многихъ случаяхъ можно пользоваться для опредѣленія азота методомъ, найденнымъ Кьельдалемъ и усовершенствованнымъ Вилльфартомъ. Онъ основанъ на томъ, что азотъ многихъ органическихъ азотистыхъ соединеній количественно переводится въ амміакъ, если они въ теченіе нѣкотораго времени нагрѣваются съ концентрированной сѣрной кислотой, содержащей немного фосфорнаго ангидрида, и каплей ртути; послѣдняя при этомъ, понятно, переходитъ въ растворъ. Большей частью масса сначала чернѣетъ, вслѣдствіе обугливанія; продолжительнымъ нагрѣваніемъ, однако, черезъ 1—2 часа достигаютъ

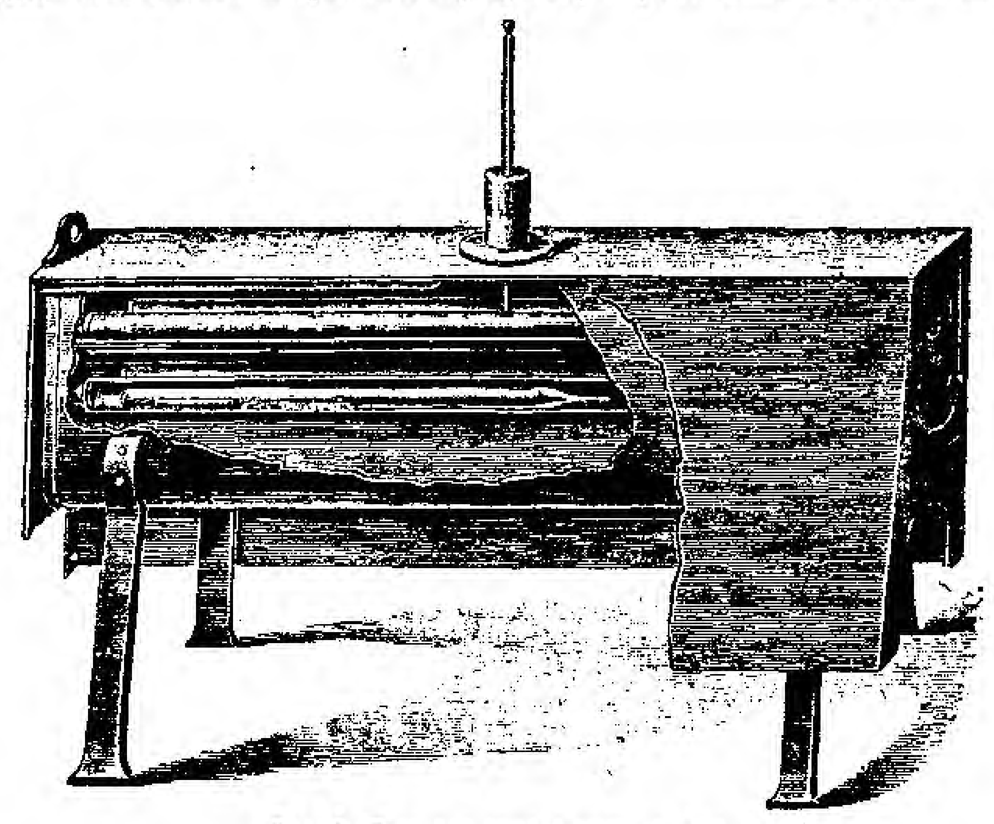


Рис. 3. Печь для запаянныхъ трубокъ.

того, что жидкость снова совершенно обезцвѣчивается. При этомъ углеродъ сполна окисляется кислородомъ сѣрной кислоты; это окисленіе ускоряется присутствіемъ ртути, которая здѣсь, по всей вѣроятности, играетъ роль „переносчика кислорода“ [1]), постоянно переходя изъ окисной формы въ закисную, которая затѣмъ снова переводится кипящей кислотой въ окисную форму. Когда жидкость обезцвѣтилась, ей даютъ охладиться, разбавляютъ водой, прибавляютъ избытокъ щелочи и перегоняютъ амміакъ въ извѣстное количество кислоты опре-

[1]) Явленіе вполнѣ укладывается въ рамки опредѣленія „каталитическихъ реакцій“ В. Оствальда. См. Катализъ. Москва. 1903. *Прим. перев.*

дѣленнаго титра. Титрованіемъ опредѣляютъ потомъ количество аммiака, а слѣдовательно и содержаніе азота въ веществѣ. Однако, этотъ прекрасный и удобный методъ вообще не примѣнимъ при соединеніяхъ, въ которыхъ азотъ только отчасти переходитъ въ аммiакъ.

8. Галоиды можно опредѣлять или по методу Либиха или по методу Каріуса. По первому методу вещество нагрѣвается съ негашеной известью (окисью кальція), по второму изслѣдуемое вещество съ небольшимъ количествомъ концентрированной азотной кислоты и кусочкомъ азотнокислаго серебра нагрѣваютъ до высокой температуры въ запаянной стеклянной трубкѣ. Это производится безопасно въ особой печи для нагрѣванія запаянныхъ трубокъ (рис. 3), въ которой стеклянныя трубки помѣщаются въ толстостѣнныхъ чугунныхъ цилиндрахъ, которые устроены такимъ образомъ, что при разрыванiи стеклянныхъ трубокъ устранена всякая опасность.

Методъ Каріуса можетъ служить также для опредѣленія сѣры, фосфора и др. Тѣла, содержащія галоиды, сѣру или фосфоръ, если они нелетучи, для окисленія можно также хорошо сплавлять съ ѣдкимъ кали и селитрой въ серебряномъ тиглѣ [1]).

---

9. Въ предыдущемъ было указано, какъ опредѣлить съ помощью количественнаго анализа какого-нибудь органическаго соединенія *количества отдѣльныхъ элементовъ* содержащихся въ немъ. Результатъ этихъ опредѣленій выражается въ процентахъ. Если сумма процентныхъ чиселъ очень близка къ 100, то отсюда заключаютъ, что въ соединеніи нѣтъ больше никакихъ другихъ элементовъ. Если же сумма замѣтно отличается отъ 100, то, значитъ, имѣется еще одинъ элементъ, который не былъ опредѣленъ при анализѣ, потому что для него неизвѣстно подходящаго метода. Этотъ элементъ есть *кислородъ*. Процентное содержаніе кислорода въ какомъ-нибудь соединеніи находятъ, вычитая сумму процентныхъ чиселъ остальныхъ элементовъ изъ 100. Этотъ пріемъ имѣетъ тотъ недостатокъ, что всѣ ошибки наблюденія, которыя дѣлаются при опредѣленіи другихъ элементовъ, отражаются на процентномъ числѣ, получаемомъ для кислорода.

Однако, результаты опредѣленія углерода большой частью оказываются нѣсколько низкими, потому что, благодаря различнымъ соединеніямъ аппаратовъ, небольшое количество угольной кислоты теряется; опредѣленія водорода большей частью нѣсколько выше, потому что окись мѣди гигроскопична и очень трудно освобождается отъ слѣдовъ влаги; слѣдовательно, при нагрѣванiи она будетъ отдавать немного воды. Эти ошибки отчасти компенсируются, благодаря чему ошибка въ процентномъ числѣ кислорода становится меньше.

На основаніи данныхъ анализа приходится вычислять *формулу* соединенія. Для этого процентныя числа дѣлятъ на атомные вѣса соотвѣтствующихъ элементовъ; найденныя такимъ образомъ частныя показываютъ относительное количество атомовъ каждаго элемента въ соединеніи.

---

[1]) Подробное описаніе аналитическихъ методовъ, которые здѣсь разсмотрѣны лишь въ краткомъ видѣ, имѣется въ книгѣ Гаттермана.

Нѣсколько примѣровъ такихъ вычисленій могутъ лучше разъяснить, въ чемъ здѣсь дѣло.

1. При анализѣ нѣкотораго вещества были получены слѣдующія числа:

a) 0.2581 гр. вещества дали 0.7654 гр. CO_2 и 0.1623 гр. H_2O,
b) 0.2170 „ „ „ 0.6414 „ „ „ 0.1360 „ „

Принимая въ соображеніе, что въ 44 вѣсовыхъ частяхъ CO_2 находятся 12 вѣсовыхъ частей C и въ 18 вѣсовыхъ частяхъ H_2O—2 вѣсовыя части H, число, найденное для CO_2 нужно помножить на $^{12}/_{44}={}^3/_{11}$, чтобы найти содержаніе углерода, а число, найденное для воды на $^2/_{18}={}^1/_9$, чтобы узнать содержаніе водорода. Если произвести это вычисленіе, то получается:

a) въ 0.2581 гр. вещества содержится 0.2087 гр. C и 0.0181 гр. H,
b) „ 0.2170 „ „ „ 0.1749 „ „ „ 0.0151 „ „

Чтобы вычислить отсюда проценты, дѣлятъ числа, найденныя для C и H, на навѣску и частное помножаютъ на 100. Такимъ образомъ находятъ:

a) 80.80% C и 6.98% H.
b) 80.61% „ „ 6.90% „

Такъ какъ сумма $C+H$ составляетъ для a) 87.78 и для b) 87.51, то отсюда слѣдуетъ, что тѣло содержитъ кислородъ. Процентное содержаніе этого элемента находятъ вычитаніемъ $C+H$ изъ 100; такимъ образомъ, оно составляетъ для анализа a) 12.22%, для b) 12.49%.

Среднее изъ анализовъ даетъ для состава тѣла процентныя числа:

C 80.70
H 6.94
O 12.36

Атомный вѣсъ углерода—12, водорода—1, кислорода—16. Чтобы опредѣлить, каково отношенія атомовъ въ соединеніи, процентныя числа дѣлятъ на атомные вѣса. Такимъ образомъ получается:

C 6.73 H 6.94 O 0.77

Всякое соединеніе не можетъ содержать меньше одного атома каждаго элемента, потому что атомы недѣлимы и, слѣдовательно, не могутъ входить дробными частями. Слѣдовательно, чтобы привести къ цѣлымъ числамъ, дѣлятъ вышенайденное отношеніе на наименьшее изъ трехъ чиселъ, т.-е. здѣсь на 0.77. Тогда получается $O=1$ и другія числа:

C 8.74 H 9.01 O 1.

Ясно, что отношеніе чиселъ атомовъ очень близко къ 9 : 9 : 1, что приводитъ къ формулѣ C_9H_9O. Наоборотъ, вычисливши содержаніе C, H и O для тѣла указаннаго состава, находятъ:

C 81.17 H-6.82 O 12.01,

Числа, дѣйствительно, въ достаточной степени близкія къ среднему значенію изъ анализовъ:

C 80.70 H 6.94 O 12.36.

Простѣйшая формула этого тѣла, которую можно составить на основаніи анализа, *эмпирическая* формула, оказывается, слѣдовательно такова:

C_9H_9O.

2. Анализы другого тѣла, содержащаго N, дали слѣдующія числа:

0.2169 гр. вещества дали 0.0685 гр. H_2O и 0.5170 гр. CO_2
0.2218 „ „ „ 17.4 куб. с. азота, измѣреннаго надъ водой при 6° C и 762 мм. давленія.

Вѣсъ азота вычисляется слѣдующимъ образомъ. Такъ какъ онъ насыщенъ водянымъ паромъ, то изъ показанія барометра слѣдуетъ вычесть упругость водяного пара, чтобы узнать давленіе, подъ которымъ собственно находится азотъ. При 6^0C упругость водяного пара равна 7.0 мм. Давленіе, подъ которымъ находится азотъ, составляетъ, слѣдовательно, 762—7=755 мм.; 1 куб. сант. азота при 0^0 и 760 мм. вѣситъ 1.2562 мгр. При 755 мм. и 6^0C этотъ вѣсъ въ миллиграммахъ составитъ:

$$\frac{1.2562}{1+6\times 0.00367}\cdot\frac{755}{760}=1.2211.$$

Слѣдовательно, найденные 17.4 куб. с. азота вѣсятъ 1.2211×17.4=21.247 мгр., откуда процентное содержаніе азота вычисляется въ 9.58.

Точно такимъ же образомъ, какъ выше описано въ первомъ примѣрѣ, для углерода и водорода находятъ: C 65.00. H 3.51.

Сумма найденныхъ процентныхъ чиселъ для C, H и N составляетъ 78.09, откуда слѣдуетъ, что содержаніе кислорода равняется 21.91%. Такимъ образомъ, процентный составъ тѣла на основаніи анализа оказывается:

C 65.00
H 3.51
N 9.58
O 21.91

Эти значенія, раздѣленныя на атомные вѣса соотвѣтствующихъ элементовъ, даютъ:

C 5.42 H 3.51 N 0.68 O 1.37.

Послѣ дѣленія на 0.68, для полученія цѣлыхъ чиселъ, имѣемъ:

C 7.9 H 5.1 N 1 O 2.0,

числа, очень близкія къ формулѣ $C_8H_5NO_2$. Если для этой формулы вычислить составъ въ процентахъ, то найдемъ

C 65.31 H 3.40 N 9.52,

значенія, хорошо подходящія къ даннымъ анализовъ.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса.

10. Анализъ даетъ понятіе только объ эмпирической, но не молекулярной формулѣ соединенія: соединеніе съ формулой $C_aH_bO_c$ имѣетъ тотъ же самый процентный составъ, какъ и соединеніе съ формулой $(C_aH_bO_c)_n$. Если на основаніи анализа узнали качественный и количественный составъ какого нибудь соединенія, то нужно опредѣлить еще его *молекулярный вѣсъ.*

Чисто химическимъ путемъ уже можно получить нѣкоторыя данныя для извѣстной минимальной величины молекулярнаго вѣса. Эмпирическая формула напримѣръ, бензола, есть CH. Изъ бензола легко получается соединеніе C_6H_5Br, въ которомъ одна шестая часть водорода замѣщена бромомъ и которое снова можно возстановить въ бензолъ. Отсюда слѣдуетъ, что молекула бензола должна быть по крайней мѣрѣ, C_6H_6. Однако она можетъ быть также $C_{12}H_{12}$, вообще $(C_6H_6)_n$; бромистое соединеніе въ такомъ случаѣ будутъ имѣть формулу $(C_6H_5Br)_n$. Допустимъ, что формула бензола $C_{12}H_{12}$, слѣдовательно формула тѣла, содержащаго бромъ, $C_{12}H_{10}Br_2$. Въ такомъ случаѣ, было бы странно, что сразу *два* водородныхъ атома замѣщаются бромомъ, и можно было бы поставить опыты полученія соединенія

$C_{12}H_{11}Br$. Если они не приводятъ къ желаемому результату, то благодаря этому болѣе вѣроятной становится простѣйшая формула C_6H_5Br; однако это не вполнѣ убѣдительно, такъ какъ случайнымъ образомъ можно было бы не выполнить какъ разъ тѣ условія, при которыхъ можетъ получаться соединеніе $C_{12}H_{11}Br$. Такимъ образомъ чисто химическій путь лишь указываетъ, что формула бензола не можетъ быть меньше C_6H_6. Но вопросъ о томъ, не представляетъ ли она собой кратнаго этой формулы, остается открытымъ.

11. Чтобы опредѣлить точнѣе молекулярный вѣсъ, нужно поэтому воспользоваться иными, а именно *физическими* методами, которые основываются или на опредѣленіи удѣльнаго вѣса соединенія въ газообразномъ видѣ (плотность газа или пара) или же въ случаѣ разведенныхъ растворовъ на опредѣленіи различныхъ ихъ измѣримыхъ свойствъ, имѣющихъ теоретическую связь съ осмотическимъ давленіемъ. *Теоретическія основанія* осмотическаго давленія можно найти въ любомъ учебникѣ неорганической химіи. Поэтому достаточно здѣсь изложить практическое опредѣленіе и вычисленіе молекулярнаго вѣса по этимъ методамъ.

Для вычисленія плотности пара (т.-е. удѣльнаго вѣса тѣла въ формѣ пара) нужно знать четыре величины: 1) навѣску вещества, переводимаго въ форму пара; 2) объемъ, занимаемый паромъ; 3), температуру, при которой отсчитывается объемъ въ эвдіометрѣ; 4) давленіе, подъ которымъ находится паръ.

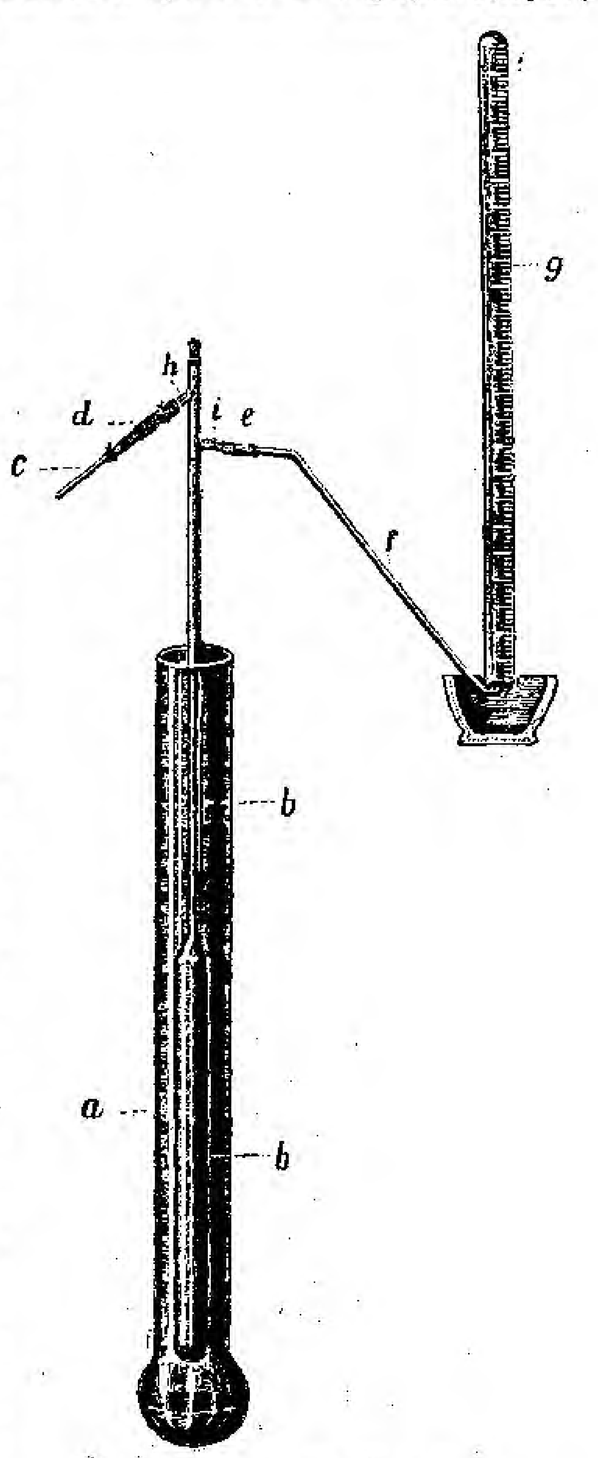


Рис. 4. Опредѣленіе плотности пара по *Виктору Мейеру*.

Обыкновенно плотность пара опредѣляется по методу В. Мейера, основанному на вытѣсненіи воздуха. Аппаратъ для этого опредѣленія (рис. 4.) состоитъ изъ сосуда b, который заключаетъ въ себѣ только сухой воздухъ, и сверху его трубка съ внутреннимъ діаметромъ около 4 мм., которая вверху закрывается пробкой и въ болѣе широкой цилиндрической части имѣетъ вмѣстимость около 200 куб. сант. Эта болѣе широкая часть снизу запаяна. Вверху припаяна газоотводная трубка ief, открывающаяся подъ водой въ эвдіометръ g. Аппаратъ отчасти одѣтъ широкой стеклянной (или металлической) муфтой a. Въ муфтѣ находится жидкость, имѣющая болѣе высокую точку кипѣнія, нежели т. к. вещества, плотность пара котораго хотятъ опредѣлить. Эту жидкость нагрѣваютъ до кипѣнія. Вслѣдствіе этого воздухъ въ сосудѣ b расширяется. Быстро достигается моментъ, когда изъ отводящей трубки не выдѣляется больше газа, такъ какъ температура воздуха въ расширенной части сдѣлалась постоянной, приблизительно равной температурѣ пара кипящей жидкости. Эвдіометръ, наполненный водой, помѣщается надъ отверстіемъ газоотводной трубки ief, пробка отнимается, отвѣшенное количество изслѣдуемаго вещества (помѣщаемаго въ маленькой стеклянной трубочкѣ) бросаютъ въ аппаратъ и непосредственно послѣ этого пробка опять закрывается герметически. Вещество быстро превращается въ паръ въ нагрѣтой расширенной части b; его паръ вытѣсняетъ изъ аппарата точно такой же объемъ воздуха, какой занимаетъ онъ самъ; этотъ воздухъ черезъ ief входитъ въ эвдіометръ. Между тѣмъ какъ воздухъ въ нагрѣтой части аппарата имѣетъ температуру аппарата, въ эвдіометрѣ онъ принимаетъ температуру окружающей среды. Объемъ воздуха отсчитанный въ эвдіометрѣ отвѣчаетъ равному объему отвѣшеннаго количества вещества въ газообразной формѣ, если бы можно было перевести его въ газообразное состояніе при обыкновенной температурѣ и атмосферномъ давленіи.

Описанный методъ не оставляетъ ничего желать въ смыслѣ простоты выполненія. При этомъ онъ имѣетъ одно большое преимущество передъ другими, именно то, что при вычисленіи не требуется знать температуру, до которой нагрѣвается аппаратъ. Нужно только, чтобы въ теченіе короткаго времени опыта температура оставалась постоянной.

Вычисленіе производится слѣдующимъ образомъ: пусть отвѣшено g мгр. вещества, которое дало V куб. с. воздуха (измѣреннаго надъ водой при одинаковомъ уровнѣ снаружи и внутри эвдіометра); пусть показаніе барометра H, температура t и упругость водяного пара при этой температурѣ b. Слѣдовательно, g мгр. вещества занимаютъ при давленіи $H-b$ и t^0 объемъ V куб. с., такъ что при этихъ условіяхъ въ единицѣ объема (1 куб. сант.) содержится $\frac{g}{V}$ мгр. вещества.

1 куб. с. водорода вѣситъ при $H-b$ mm. давленія и t^0

$$\frac{0.0895}{1+0.00367t} \cdot \frac{H-b}{760},$$

откуда для плотности пара D (водородъ принимается за единицу) слѣдуетъ:

$$D=\frac{g}{V}\cdot\frac{1+0.00367t}{0.0895}\cdot\frac{760}{H-b}.$$

Методъ В. Мейера непримѣнимъ въ томъ случаѣ, если изслѣдуемое вещество при обыкновенномъ давленіи кипитъ съ разложеніемъ. Такія вещества иногда можно перевести въ паръ безъ разложенія подъ *уменьшеннымъ давленіемъ*. Если хотятъ опредѣлить для нихъ плотность пара, то для этого можно воспользоваться методомъ А. В. ф. Гофмана, находившимъ общее примѣненіе, раньше чѣмъ Викторъ Мейеръ предложилъ свой методъ. Въ методѣ Гофмана навѣска вещества, находящаяся въ очень маленькой сткляночкѣ съ притертой пробкой, вносится въ безвоздушное пространство барометрической трубки и превращается въ паръ. Трубка одѣта стеклянной муфтой, черезъ которую проходятъ пары какой-нибудь кипящей жидкости, точка кипѣнія которой лежитъ выше, чѣмъ у изслѣдуемаго вещества. Объемъ пара, давленіе, находимое по высотѣ стоянія ртутнаго столба, и температура представляютъ въ совокупности требуемыя для вычисленія данныя.

12. Впрочемъ, значительно чаще въ настоящее время пользуются для опредѣленія молекулярнаго вѣса органическихъ веществъ методами второго рода, которые основываются на законахъ осмотическаго давленія разведенныхъ растворовъ. Они состоятъ въ томъ, что опредѣляютъ пониженіе точки замерзанія или повышеніе точки кипѣнія разведеннаго раствора вещества сравнительно съ точкой замерзанія или точкой кипѣнія чистаго растворителя.

При этомъ способѣ опредѣляютъ, слѣдовательно, сначала точку замерзанія (или точку кипѣнія) того вещества, которое должно служить растворителемъ, напримѣръ, точку замерзанія фенола. Затѣмъ узнаютъ пониженіе точки замерзанія раствора, содержащаго граммолекулу какого-нибудь тѣла, молекулярный вѣсъ котораго *извѣстенъ*, въ опредѣленномъ вѣсовомъ количествѣ растворителя (значитъ, также въ извѣстномъ объемѣ его).

Это пониженіе температуры будетъ одинаково для всѣхъ веществъ, лишь бы только на одинъ и тотъ же объемъ фенола приходилась граммолекула. Пониженіе точки замерзанія отъ граммолекулы является такимъ образомъ величиной постоянной для опредѣленнаго растворителя.

Если приготовить 1% растворъ въ фенолѣ какого-нибудь вещества, молекулярный вѣсъ котораго M неизвѣстенъ и опредѣлить его пониженіе точки замерзанія (оно составляетъ A), то должно быть

$$AM = konst.,$$

потому что пониженіе точки замерзанія, по крайней мѣрѣ, въ опредѣленныхъ границахъ пропорціонально концентраціи.

Эта формула, какъ легко видѣть, приложима и къ повышенію точки кипѣнія. Произведеніе AM называется *„молекулярнымъ пониженіемъ точки замерзанія“* или *„молекулярнымъ повышеніемъ точки кипѣнія“* растворителя.

Примѣръ: Если въ качествѣ растворителя употребляется фенолъ, то, какъ выходитъ на основаніи многочисленныхъ наблюденій, молекулярное пониженіе точки замерзанія равняется 75. Значитъ $AM=75$.

Пусть 0.3943 гр. какого-нибудь соединенія эмпирическая формула котораго $C_7H_7N_2O$, растворено въ 14.34 гр. фенола и пониженіе точки замерзанія этого 2.75-процентнаго раствора найдено равнымъ 0.712°. Для 1% раствора пониженіе должно было бы составить $\frac{0.712}{2.75}=0.258°$; слѣдовательно $A=0.258$, откуда слѣдуетъ молекулярный вѣсъ$=\frac{75}{0.258}=291$.

$C_7H_7N_2O$ имѣетъ молекулярный вѣсъ 135, $C_{14}H_{14}N_4O_2$—270; послѣднее число ближе всего подходитъ къ найденному молекулярному вѣсу, а потому для соединенія нужно признать удвоенную эмпирическую формулу.

Законы осмотическаго давленія приложимы строго говоря лишь для большого разжиженія, а равнымъ образомъ и уравненіе $AM=konst.$, связанное съ этими законами. Слѣдовательно, если хотятъ точно вычислить M, то, собственно говоря, A нельзя вывести изъ наблюденій надъ растворами съ конечной концентраціей, какъ это было въ вышеприведенномъ примѣрѣ; напротивъ того, A нужно было бы вычислить путемъ опредѣленія пониженія точки замерзанія безконечно разведеннаго раствора. Но такъ какъ это практически невыполнимо, то Бекманнъ выработалъ слѣдующій *графическій методъ* нахожденія A при безконечномъ разжиженіи, и этой величиной тогда и слѣдуетъ пользоваться въ уравненіи. Опредѣляютъ A для трехъ или четырехъ концентрацій и изображаютъ графически найденныя значенія, какъ это представлено на рис. 5, на которомъ значенія A указаны, какъ ординаты, а концентраціи растворовъ въ процентахъ, какъ абсциссы. Бекманнъ, а также Эйкманъ доказали для большого числа случаевъ, что кривая, проходящая черезъ концы ординатъ, очень близка къ прямой линіи. Если ее продолжить до пересѣченія съ ординатой OA, то OP_0 будетъ показывать величину A для безконечнаго разжиженія.

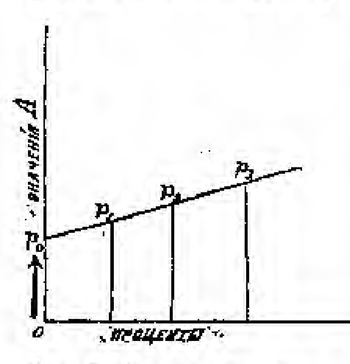


Рис. 5. Опредѣленіе A для безконечнаго разжиженія.

13. Въ качествѣ *растворителей* для опредѣленія пониженія точки замерзанія пользуются въ особенности слѣдующими веществами:

Растворители.	Молекулярное пониженіе точки замерзанія.		Точка замерзанія.
	Найдено.	Вычислено.	
Вода	19	18.9	0°
Ледяная уксусная кислота	39	38.8	+16.5
Бензолъ	53	53	6
Нитробензолъ	70	69.5	5
Фенолъ	75	77	39.6
Нафталинъ	69	69.4	80
Уретанъ	51.4	—	48.7
Стеариновая кислота	45	—	53
A-толуидинъ	52.4	—	42.5

Изъ нихъ на ряду съ фенoломъ весьма удобными растворителями оказываются особенно четыре послѣднихъ, потому что они не гигроскопичны, затѣмъ, потому что ихъ точка плавленія лежитъ выше температуры нашей обыкновенной среды, такъ что не требуется охлаждать льдомъ и, наконецъ, потому что константа имѣетъ очень большую величину.

Молекулярное повышеніе точки кипѣнія вообще меньше, чѣмъ молекулярное пониженіе точки замерзанія, какъ показываетъ слѣдующая таблица:

Растворитель.	Точка кипѣнія.	Молекулярное повышеніе точки кипѣнія.	
		Найденное.	Вычислен.
Вода	100°	5.1	5.2
Эфиръ	35.6	22.1	21.1
Этиловый алкоголь	78.0	11.3	11.5
Бензолъ	80.4	25.0	26.7
Хлороформъ	61	35.6	36.6
Ацетонъ	56	17.3	16.7

Приведенныя въ предыдущей таблицѣ числа найдены путемъ вычисленія съ помощью формулы Вантъ Гоффа $K = \frac{0.02\,T^2}{W}$, въ которой K представляетъ молекулярное пониженіе точки замерзанія или по Бекманнъ-Арреніусу молекулярное повышеніе точки кипѣнія, T—абсолютную температуру точку плавленія (или кипѣнія) и W—скрытую теплоту плавленія (или испаренія) для килограмма растворителя.

14. Для *практическаго опредѣленія пониженія точки замерзанія* употребляется главнымъ образомъ аппаратъ Бекманна (рис. 6). Онъ состоитъ въ сущности изъ широкой стеклянной пробирки, снабженной боковой трубкой для введенія вещества. Въ пробиркѣ находится термометръ, раздѣленный на $^1/_{100}$ градуса, и приспособленіе для перемѣшиванія, которое лучше всего приводить въ движеніе съ помощью электричества. Для этого служитъ небольшой электромагнитъ E, который, при замыканіи тока изъ аккумулятора A, притягиваетъ желѣзное кольцо покрытое листовой платиной или эмалью; кольцо прикрѣплено на верхнемъ концѣ мѣшалки. При прерываніи тока мѣшалка падаетъ обратно. Періодическое замыканіе и размыканіе тока достигается съ помощью метронома M. „Трубка для замораживанія“ G помѣщается въ широкомъ стеклянномъ сосудѣ съ жидкостью, охлаждающей растворитель ниже его точки замерзанія. Для того, чтобы охлажденіе совершалось равномѣрнѣе, пробирка одѣта стеклянной муфтой. Растворъ, при постоянномъ помѣшиваніи, охлаждаютъ до начала застыванія, которое иногда начинается отъ внесенія твердаго вещества.

Тогда прекращаютъ дальнѣйшее охлажденіе. Столбикъ ртути въ термометрѣ, который до сихъ поръ опускался, теперь снова немного поднимается, вслѣдствіе освобожденія скрытой теплоты, и скоро достигаетъ нѣкоторой точки на которой остается стоять 2—3 минуты. Эту точку принимаютъ, какъ точку замерзанія раствора.

15. Для практическаго *опредѣленія повышенія точки кипѣнія* часто пользуются аппаратомъ, конструированнымъ также Бекманномъ (рис. 7).

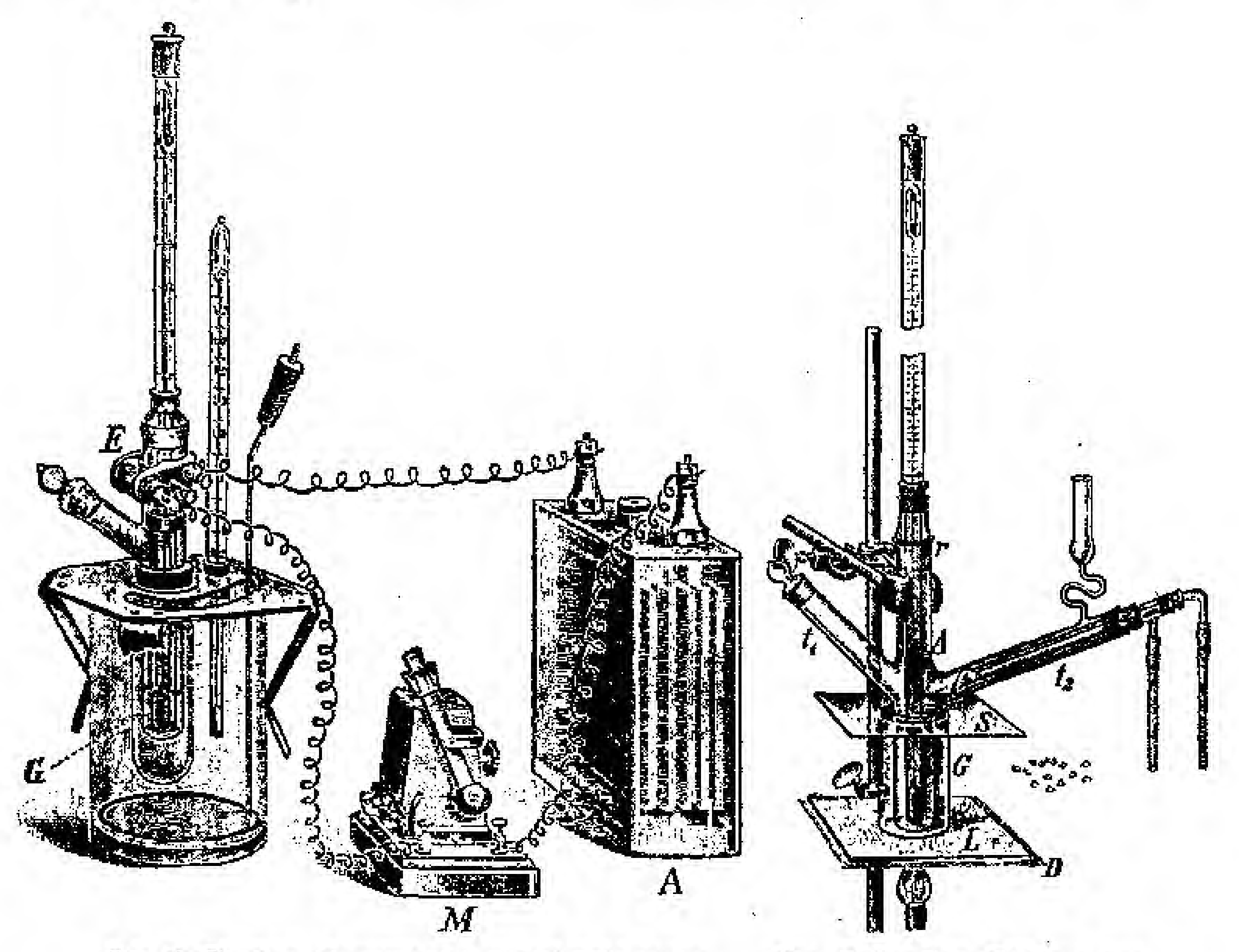


Рис. 6. Приборъ *Бекмана* для опредѣленія точки замерзанія.

Рис. 7. Приборъ *Бекмана* для опредѣленія точки кипѣнія.

Въ аппаратѣ „сосудъ для нагрѣванія" состоитъ изъ трубки A съ двумя боковыми тубусами: t_1—для приливанія вещества, t_2—для присоединенія холодильника. Верхній конецъ r заключаетъ въ себѣ термометръ. Трубка для кипѣнія A своимъ нижнимъ концомъ стоитъ на кускѣ асбестоваго картона L, укрѣпленнаго снизу проволочной сѣткой D. Для предохраненія нагрѣваемой части трубки отъ непосредственнаго соприкосновенія съ проволочной сѣткой или же съ пламенемъ, дно ея одѣто небольшимъ кускомъ асбестовой бумаги. Сосудъ защищенъ отъ наружнаго воздуха воздушной муфтой G, а верхняя часть аппарата—отъ нагрѣтаго воздуха—слюдяной пластинкой S. Для

достиженія равномѣрнаго кипѣнія въ сосудъ постепенно бросаютъ мелкіе тетраэдры изъ платиновой жести, пока дальнѣйшее прибавленіе не производитъ существеннаго измѣненія точки кипѣнія (меньше чѣмъ 0,01°).

Опредѣливши такимъ путемъ точку кипѣнія для растворителя, вносятъ въ сосудъ точно отвѣшенное количество вещества, молекулярный вѣсъ котораго требуется опредѣлить и затѣмъ вновь отсчитываютъ точку кипѣнія.

Здѣсь также можно примѣнять графическій методъ для опредѣленія величины A при безконечномъ разжиженіи изъ уравненія AM = Konst.

Элементъ углеродъ

16. извѣстенъ въ трехъ аллотропныхъ состояніяхъ: *алмазъ*, *графитъ* и *аморфный уголь*; болѣе подробныя свѣдѣнія о нихъ излагаются въ неорганической химіи; точно такъ же тамъ указывается наиболѣе важное, касающееся соединеній углерода съ металлоидами и металлами, равно какъ и молекулярной величины углерода.

Кромѣ тѣхъ основаній, которыя говорятъ въ пользу сложности молекулы углерода и которыя приводятся въ руководствахъ неорганической химіи, нужно прибавить еще то, что вытекаетъ изъ разсмотрѣнія точекъ кипѣнія углеводородовъ. Послѣдніе можно обобщить въ видѣ формулы C_nH_{2n-p}. Точка кипѣнія этихъ тѣлъ еще сравнительно низка, хотя бы n и p были велики, и становится выше, какъ отъ возрастанія n, такъ и p. У углерода (гдѣ $2n = p$) на основаніи его необыкновенно трудной летучести n должно быть весьма большимъ.

Валентность.

17. Что понимаютъ подъ валентностью, объ этомъ можно найти въ руководствахъ неорганической химіи, здѣсь же достаточно указать, что углеродъ образуетъ съ однозначными элементами соединенія по типу CX_4. *Слѣдовательно, углеродъ четырехзначный или тетравалентный элементъ.*

Соединеніе CO_2 указываетъ также на тетравалентность углерода. Въ окиси углерода, напротивъ того, углеродъ слѣдуетъ принять за двухзначный, по крайней мѣрѣ, если держаться двухзначности кислорода. Извѣстны также еще другія соединенія, въ которыхъ углеродъ можно принять за двухзначный элементъ, однако число ихъ весьма незначительно сравнительно съ тысячами соединеній, въ которыхъ углеродъ, безъ сомнѣнія, четырехзначенъ.

Химическія операціи.

18. Прежде чѣмъ перейти къ разсмотрѣнію органическихъ соединеній, полезно будетъ, во избѣжаніе повтореній, дать краткій обзоръ тѣхъ важнѣйшихъ операцій, которыя нужны бываютъ при приготовленіи и изслѣдованіи органическихъ соединеній.

Нагрѣваніе веществъ въ смѣси другъ съ другомъ очень часто примѣняютъ, чтобы заставить ихъ дѣйствовать другъ на друга, потому

что скорость химическихъ реакцій значительно возрастаетъ съ температурой [1]). Смотря по температурѣ, до которой приходится нагрѣвать, поступаютъ неодинаково. Если она лежитъ не слишкомъ низко сравнительно съ точкой кипѣнія наиболѣе низко кипящаго изъ употребляемыхъ веществъ, то ихъ просто смѣшиваютъ въ открытой колбѣ, въ смѣсь погружаютъ термометръ и ставятъ колбу (рис. 8) на воздушную баню, для чего очень хорошо можно примѣнять короткій цилиндръ изъ жести, закрытый снизу. Сверху колба покрывается кускомъ асбестовой бумаги, съ отверстіемъ, чрезъ которое проходитъ горло колбы. Если нужно достичь температуры кипѣнія одного изъ тѣлъ или же превысить ее, то на колбу наставляютъ *холодильникъ Либиха* (рис. 9) [2]). Онъ состоитъ изъ стеклянной трубки *aa*, окруженной муфтой изъ стекла или металла, въ которую поступаетъ токъ холодной воды. При высокой точкѣ кипѣнія достаточно снабдить колбу длинной стеклянной трубкой, которая въ такомъ случаѣ въ достаточной степени охлаждается окружающимъ воздухомъ (*воздушный холодильникъ*). Легко понять дѣйствіе этого холодильника: выходящій изъ колбы паръ конденсируется въ холодильникѣ и обратно стекаетъ въ колбу (*обратный холодильникъ*). Если нужно нагрѣвать вещества выше ихъ точки кипѣнія, то запаиваютъ ихъ въ толстостѣнную стеклянную трубку и нагрѣваютъ ее въ печи для запаянныхъ трубокъ (рис. 3).

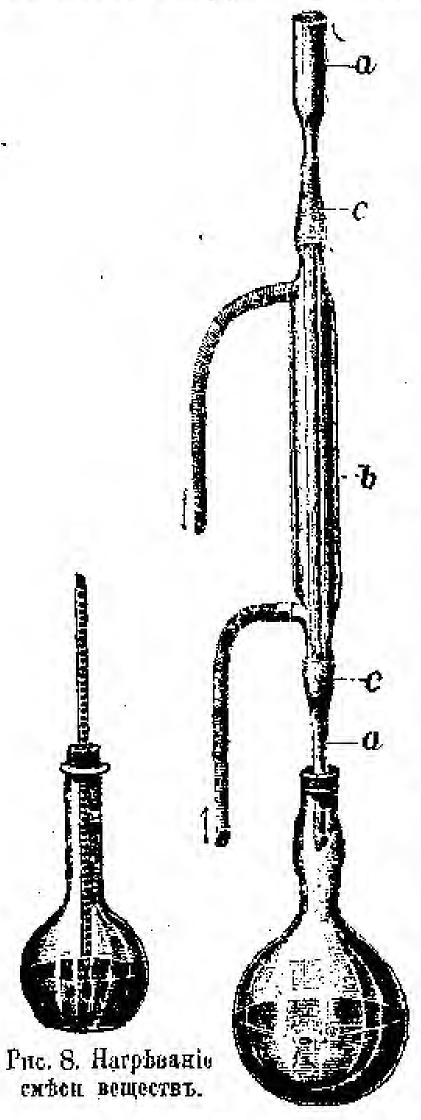


Рис. 8. Нагрѣваніе смѣси веществъ.

Рис. 9. Холодильникъ *Либиха*.

19. *Дестилляція* (перегонка). Для дестилляціи употребляется аппаратъ, изображенный на рис. 10. Иногда бываетъ цѣлесообразно избѣгать употребленія деревянныхъ или каучуковыхъ пробокъ для закрыванія перегонныхъ колбъ, потому что онѣ могутъ разъѣдаться парами кипящихъ жидкостей и вызывать загрязненія. Если взять вмѣсто обыкновенной колбы въ такомъ случаѣ *фракціонированную колбу* (рис. 11) съ достаточно длиннымъ горломъ, то пары уносятся черезъ отводную трубку и не приходятъ въ соприкосновеніе съ пробкой.

[1]) Anorg. Ch. A. F. Holleman, 104; Основы неорг. химіи В. Оствальда, 64, 103.

[2]) Въ дѣйствительности изобрѣтенъ въ 1771 году Вейгелемъ.

20. Многія вещества, разлагаясь при нагрѣваніи до точки кипѣнія подъ обыкновеннымъ давленіемъ, напротивъ того, оказываются устойчивыми при дестилляціи подъ уменьшеннымъ давленіемъ, потому

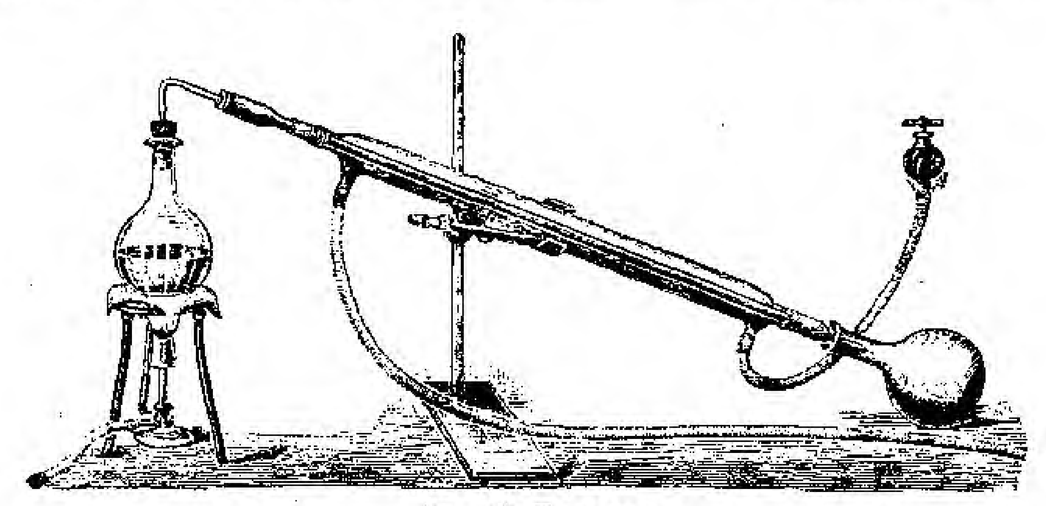


Рис. 10. Перегонка.

что въ такомъ случаѣ ихъ точка кипѣнія значительно понижается. Для дестилляціи подъ уменьшеннымъ давленіемъ пользуются аппаратомъ въ томъ видѣ, какъ онъ изображенъ на рис. 12.

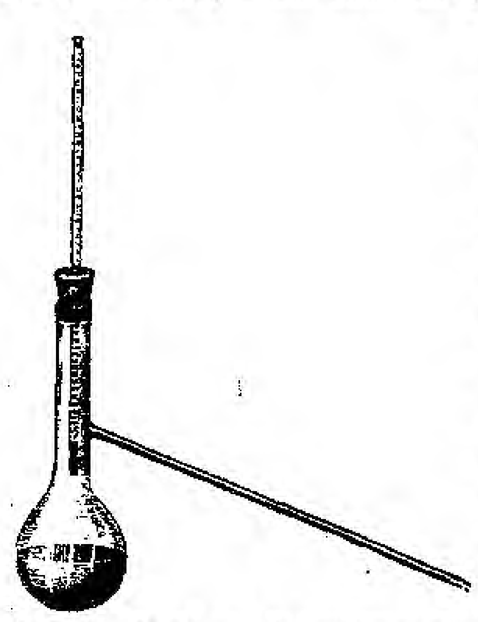


Рис. 11. Колба для фракціонированія.

Въ *d* находится жидкость, которую нужно дестиллировать. Въ жидкость погружаютъ стеклянную трубку *e* съ очень тонко оттянутымъ концомъ; въ этой трубкѣ помѣщается термометръ. Когда водянымъ насосомъ *w* достигнуто разрѣженіе, то черезъ тонкій конецъ трубки *e* непрерывно поступаютъ въ жидкость очень мелкіе пузырьки воздуха. Благодаря этому предупреждаются толчки въ жидкости, которые иначе, при кипѣніи подъ уменьшеннымъ давленіи, бываютъ очень сильны; эти толчки происходятъ отъ того, что образованіе пара совершается не равномѣрно, а внезапно, съ перерывами, что обусловливаетъ иногда перебрасываніе жидкости и даже растрескиваніе колбы. Пузырьки воздуха, входящіе непрерывнымъ токомъ, производятъ, напротивъ того, равномѣрное образованіе пара и, слѣдовательно, правильное кипѣніе. Пріемникъ *b* охлаждается струей воды *c*; *m*—ртутный манометръ; двухходовой кранъ *a* даетъ возможность по окончаніи дестилляціи впускать воздухъ въ аппаратъ, а также быстро прерывать сообщеніе между дестилляціоннымъ аппаратомъ и

насосомъ въ случаѣ, если бы изъ насоса вода стала подниматься въ обратномъ направленіи.

21. *Раздѣленіе смѣси летучихъ веществъ* съ различными точками кипѣнія производятъ фракціонированной дестилляціей. Допустимъ, имѣемъ смѣсь двухъ жидкостей, изъ которыхъ одна кипитъ при 100°, а другая при 130°. Въ началѣ дестилляціи будетъ переходить главнымъ образомъ жидкость съ точкой кипѣнія 100°, подъ конецъ жидкость съ точкой кипѣнія 130°. Такимъ образомъ, если собрать отдѣльно ту часть которая переходитъ до 110°, а равно и дестиллирующуюся между 120°—130°, то въ этихъ двухъ „фракціяхъ“ уже достигнуто грубое раздѣленіе, тогда какъ лежащая между ними фракція еще представляетъ собой смѣсь.

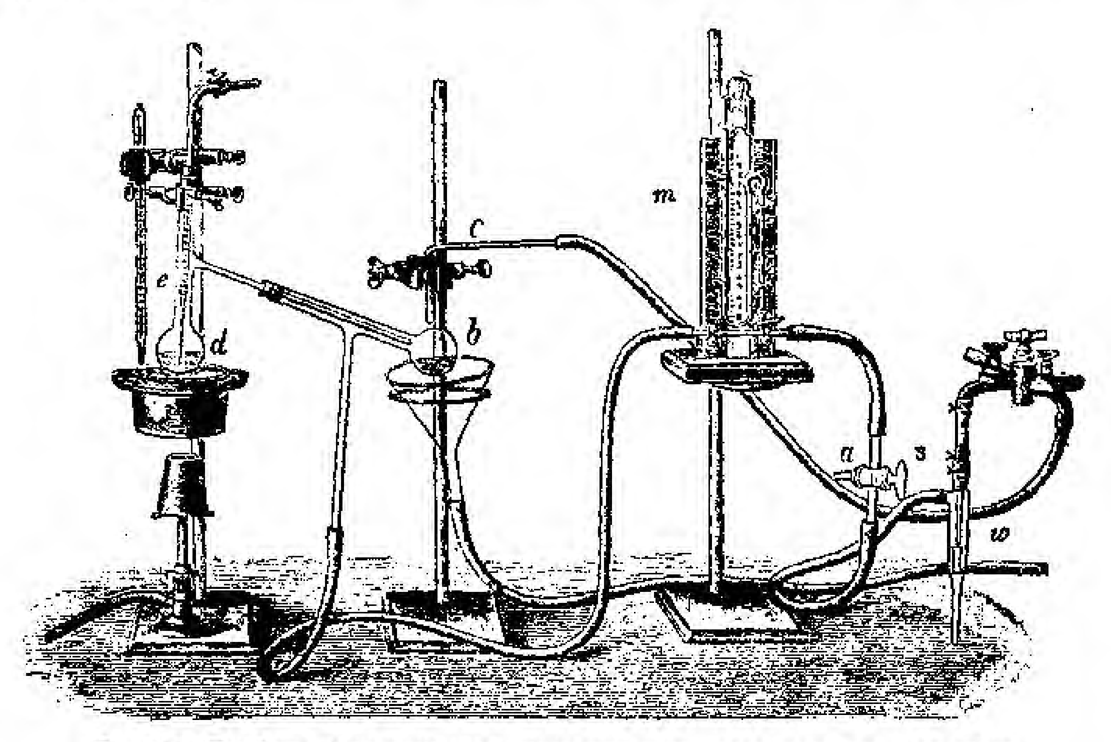


Рис. 12. Приборъ *Аншютца* для перегонки подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Чтобы произвести раздѣленіе, какъ можно полнѣе, поступаютъ дальше слѣдующимъ образомъ: фракцію 100°—110° снова дестиллируютъ изъ фракціонированной колбы до тѣхъ поръ, пока термометръ не будетъ показывать 110°. Тогда въ колбѣ остается еще нѣкоторое количество жидкости; къ ней прибавляютъ среднюю фракцію, нагрѣваютъ до кипѣнія и перемѣняютъ пріемникъ только тогда, когда термометръ снова стоитъ на 110°. Въ новый пріемникъ дестиллируютъ, пока термометръ не станетъ показывать 120°, прибавляютъ затѣмъ фракцію 120°—130° и перемѣняютъ пріемникъ, когда термометръ снова показываетъ 120°. Дальнѣйшій погонъ собираютъ отдѣльно. Если описанный пріемъ повторить нѣсколько разъ, при чемъ цѣлесообразно собирать фракціи, по возможности все болѣе суживая предѣлы, т.-е.

увеличивая число фракцій, то во многихъ случаяхъ достигается почти полное раздѣленіе.

Указанное раздѣленіе можно значительно ускорить, если примѣнять *дефлегматоры* (рис. 13), наставляемые на колбы для кипяченія и имѣющіе назначеніе сгущать наиболѣе трудно летучія части пара. Они дѣйствуютъ такимъ образомъ, что или благодаря шарикамъ увеличивается охлаждающая поверхность, или на пути пара помѣщаются препятствія (платиновыя сѣтки, стеклянныя перлы).

22. Не всегда можно раздѣлить смѣсь жидкихъ тѣлъ путемъ фракціонированной дестилляціи. Возможность раздѣленія зависитъ отъ слѣдующаго:

Если приготовить смѣсь двухъ жидкостей съ различной упругостью пара такимъ образомъ, что повторно прибавлять небольшое количество одной къ другой и опредѣлять послѣ каждаго прибавленія упругость паровъ смѣси, то иногда оказывается, что упругость пара (при постоянной температурѣ) безпрестанно возрастаетъ (или падаетъ), пока въ концѣ концовъ при большомъ избыткѣ второй жидкости почти достигается упругость пара послѣдней. Кривая AB (черт. 14) даетъ графическое представленіе сказаннаго. Упругости пара всѣхъ смѣсей лежатъ въ такомъ случаѣ между упругостями паровъ обоихъ чистыхъ веществъ, которыя составляютъ максимумъ и минимумъ всего ряда. Однако въ нѣкоторыхъ случаяхъ при такомъ пріемѣ получается нѣкоторая *смѣсь*, которая сама обладаетъ максимумомъ (черт. 15) или минимумомъ (черт. 16) упругости пара. Тогда раздѣленіе фракціонированной дестилляціей является невозможнымъ, потому что изъ жидкости дестиллируется постоянно наиболѣе летучая часть. Если существуетъ смѣсь съ максимальной упругостью пара, то *это* и есть самая летучая составная часть произвольной смѣси двухъ жидкостей. Поэтому должна будетъ образоваться одна фракція, имѣющая составъ смѣси съ максимальной упругостью пара; въ этомъ случаѣ будетъ получаться въ чистомъ видѣ та составная часть, которая первоначально находилась въ болѣе значительномъ количествѣ, чѣмъ то, которое отвѣчаетъ составу смѣси съ максимальной упругостью.

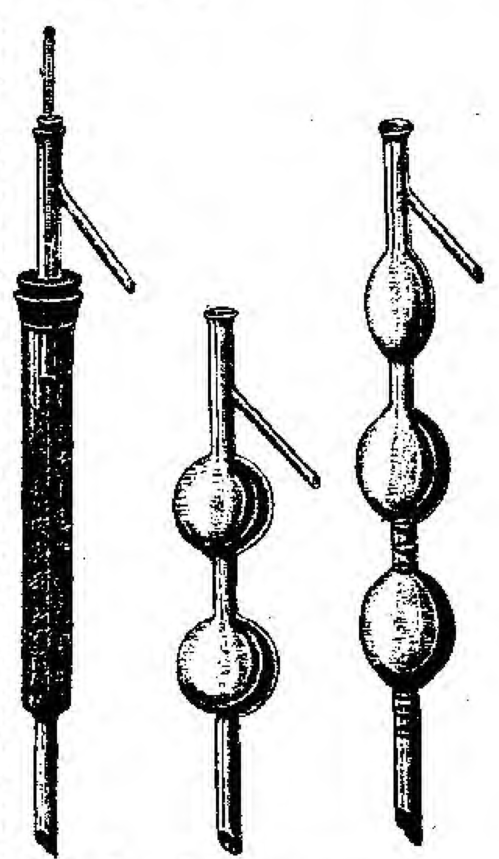


Рис. 13. Дефлегматоры.
Гемпеля. Вюрца. Линнемана.

Если существуетъ смѣсь изъ двухъ жидкостей съ минимальной упругостью пара, то это будетъ наименѣе летучая изъ всѣхъ смѣсей, а потому она будетъ дестиллироваться напослѣдокъ. Какое изъ двухъ веществъ можетъ быть получено въ чистомъ видѣ изъ смѣси, это опять будетъ зависѣть отъ первоначальнаго отношенія ихъ количествъ.

Здѣсь слѣдуетъ еще указать, что въ томъ случаѣ, когда имѣется максимумъ или минимумъ упругости пара, составъ пара для этой точки оказывается одинаковымъ съ жидкостью, что сразу вытекаетъ изъ слѣдующаго разсужденія: положимъ, что это было бы не такъ, тогда составъ жидкости измѣнялся бы во время ея испаренія, слѣдовательно, графически не выражался бы больше абсциссой съ максимальной (или минимальной) точкой. Но тогда и ея упругость пара не была бы уже максимальной или минимальной.

Такимъ образомъ, смѣсь двухъ жидкостей съ одной максимальной или минимальной точкой упругости пара перегоняется вполнѣ постоянно, какъ индивидуальное вещество, если ея составъ отвѣчаетъ этой точкѣ.

Раздѣленіе смѣси жидкостей путемъ фракціонированной дестилляціи невыполнимо также и тогда, когда точки кипѣнія составныхъ частей лежатъ слишкомъ близко другъ къ другу. Дѣло въ томъ, что принципъ всего метода основывается на неодинаковой летучести составныхъ частей, въ силу которой одно вещество дестиллируется раньше, чѣмъ другое. Но если тѣла имѣютъ почти одинаковую точку кипѣнія, то они приблизительно при одной и той же температурѣ достигаютъ упругости пара, равной одной атмосферѣ,—другими словами, они почти что одинаково летучи. Поэтому въ такомъ случаѣ также невозможно успѣшное примѣненіе фракціонированной дестилляціи.

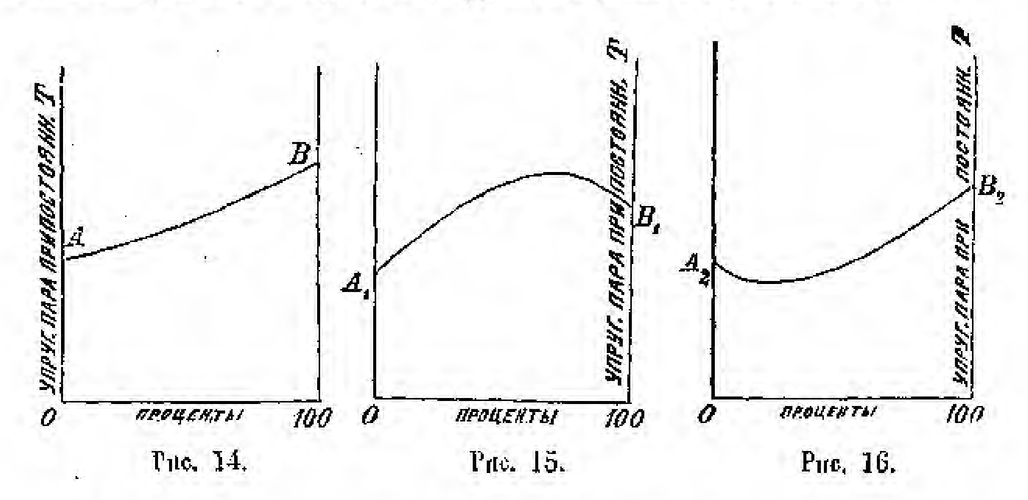


Рис. 14. Рис. 15. Рис. 16.

23. *Перегонка съ водянымъ паромъ.* При приготовленіи какого-нибудь органическаго соединенія первоначально получается сырой продуктъ, загрязненный иногда пригорѣлыми или смолистыми массами темнаго цвѣта. Для того, чтобы освободиться отъ нихъ, иногда съ большимъ успѣхомъ пользуются способностью многихъ тѣлъ улетучиваться съ водянымъ паромъ, т.-е. дестиллируютъ ихъ въ токѣ водяного пара, при чѣмъ смолистыя примѣси не перегоняются. Рис. 17 изображаетъ такую дестилляцію.

Въ котлѣ *a*, снабженномъ отводной трубкой *c* и предохранительной трубкой *b*, нагрѣвается вода до кипѣнія, и развивающійся паръ проводится на дно колбы *d*, въ которой находится вещество. По прекращеніи дестилляціи въ *a* въ силу охлажденія наступаетъ уменьшеніе давленія, для уравниванія котораго теперь черезъ трубку *b*, входитъ воздухъ. Если не приспособить предохранительной трубки *b*, то жидкость подъ вліяніемъ наружнаго давленія обратно втягивалась бы изъ *d* въ *a*.

Дестилляція въ токѣ пара, кромѣ очищенія, бываетъ полезна для раздѣленія смѣси тѣлъ и тогда, когда только одна часть изъ нихъ перегоняется съ водянымъ паромъ. Дестиллятъ въ случаѣ веществъ, нерастворимыхъ въ водѣ, имѣетъ молочномутный видъ, потому что вещество въ формѣ маслянистыхъ капелекъ распредѣляется въ водѣ, при чемъ одновременно маслянистая жидкость находится или надъ или подъ водой.

При дестилляціи съ водянымъ паромъ упругость пара смѣси должна быть равна наружному давленію, такъ какъ жидкость кипитъ. Если органическое вещество нерастворимо въ водѣ, то точка кипѣнія должна лежать ниже, чѣмъ точка кипѣнія наиболѣе низко кипящаго изъ двухъ тѣлъ (вода и органическое вещество) при обыкновенномъ давленіи, потому что парціальное давленіе необходимымъ образомъ должно быть меньше, нежели совокупное давленіе, равное давленію воздуха. Поэтому при дестилляціи въ токѣ пара достигается то же самое, что и при перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, именно, улетучиваніе вещества при температурѣ болѣе низкой, чѣмъ точка кипѣнія подъ обыкновеннымъ давленіемъ.

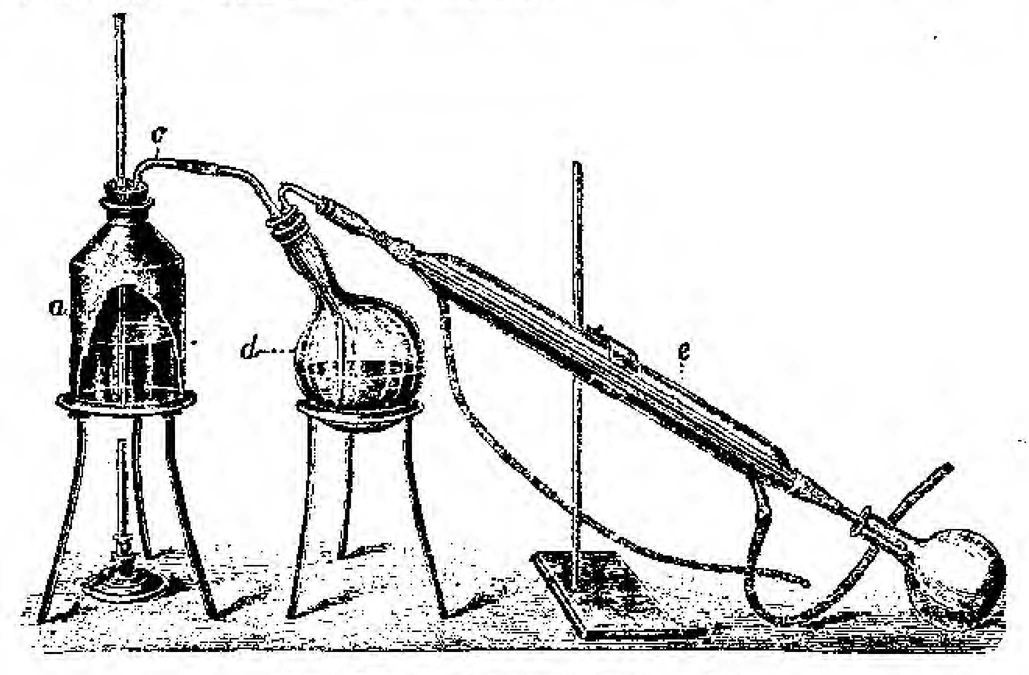


Рис. 17. Перегонка съ водянымъ паромъ.

Слѣдовательно, дѣйствіе водяного пара не представляетъ собой ничего специфическаго; возможность перегонки съ водянымъ паромъ обусловливается только тѣмъ, что вещество при температурѣ почти 100° уже обладаетъ замѣтной упругостью пара. Отъ этого зависитъ быстрота или медленность, съ которой вещество переходитъ съ водянымъ паромъ. Пусть упругость пара вещества при перегонкѣ будетъ p_1, плотность его пара d_1, а соотвѣтствующія величины для воды p_2 и d_2, тогда количества воды и вещества, совмѣстно перегоняющихся, относятся какъ $p_1d_1 : p_2d_2$. Если это отношеніе велико, то, очевидно, дестиллируется вещество съ малымъ количествомъ воды, но обратное происходитъ, если отношеніе $p_1d_1 : p_2d_2$ мало.

Валькеръ приводитъ слѣдующій примѣръ: смѣсь нитробензола и воды кипитъ при 99° при 760 mm. давленія. При этихъ условіяхъ водяной паръ имѣетъ упругость 733 mm., а паръ нитробензола 27 mm. Такъ какъ молекулярный вѣсъ воды 18, нитробензола 123, то количество воды и нитробензола, одновременно перегоняющіяся, будутъ относиться, какъ 733×18 : 27×123, т.-е. приблизительно, какъ 4 : 1. Несмотря на незначительную упругость пара нитробензола при точкѣ кипѣнія смѣси это соединеніе все таки дестиллируется довольно быстро, какъ это вытекаетъ изъ приведеннаго отношенія, потому что вода имѣетъ малый молекулярный вѣсъ, а нитробензолъ—высокій молекулярный вѣсъ. Если даже какое нибудь органическое вещество при точкѣ кипѣнія его смѣси съ водой имѣетъ упругость пара только 10 mm., то дестилляція съ водянымъ паромъ можетъ производиться еще довольно быстро.

24. *Для раздѣленія двухъ несмѣшивающихся жидкостей* служитъ *дѣлительная воронка* (рис. 18), трубка которой снабжена краномъ. Этимъ же аппаратомъ пользуются также для извлеченія (Ausschütteln) растворениаго въ водѣ вещества, которое растворяется также въ какой нибудь летучей, не смѣшивающейся съ водой жидкости, напримѣръ, въ обыкновенномъ *эфирѣ*, *петролейномъ эфирѣ*, *хлороформѣ*, *сѣроуглеродѣ* и др. Для этой цѣли водный растворъ вливаютъ въ дѣлительную воронку, прибавляютъ эфира, хлороформа и др., закрываютъ воронку стеклянной пробкой и энергично встряхиваютъ обѣ жидкости. Растворенное въ водѣ тѣло при этомъ отчасти поглощается эфиромъ. Послѣ этого даютъ подняться вверхъ эфирному слою и, снявши пробку и открывая кранъ, отдѣляютъ его отъ воды. Такъ какъ въ эфиръ переходитъ при этомъ нѣкоторое количество воды, то ее удаляютъ хлористымъ кальціемъ или какимъ-нибудь другимъ водоотнимающимъ средствомъ, а затѣмъ въ заключеніи отгоняютъ эфиръ.

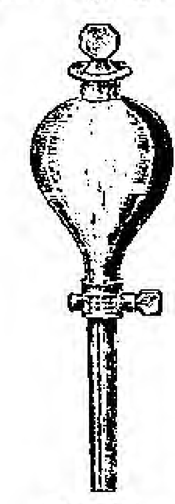


Рис. 18. Дѣлительная воронка.

Извлеченіе быстро приводитъ къ цѣли, если экстрагируемое изъ воднаго раствора вещество трудно растворяется въ водѣ, но легко растворяется въ эфирѣ; въ такомъ случаѣ, повторяя операцію нѣсколько разъ съ свѣжимъ эфиромъ, можно почти сполна извлечь вещество изъ воднаго раствора. Въ противномъ же случаѣ, когда вещество легко растворяется въ водѣ, трудно—въ эфирѣ, приходится извлекать очень много разъ, и даже тогда достигается лишь неполная экстракція.

Когда два несмѣшивающихся растворителя вмѣстѣ приходятъ въ соприкосновеніе съ какимъ-нибудь веществомъ, которое растворяется въ обоихъ, то оно распредѣляется такимъ образомъ, что концентраціи, получаемыя въ растворителяхъ, находятся въ постоянномъ отношеніи (законъ Бертло). Пусть количество x_0 растворениаго вещества находится въ количествѣ l растворителя перваго (вода); если этотъ растворъ взбалтывается съ нѣкоторымъ количествомъ m второго растворителя (эфиръ), и если назовемъ x_1 количество вещества, остающееся въ первомъ растворителѣ, то, слѣдовательно, получается уравненіе:

$$\frac{x_1}{l} = k.\frac{x_0 - x_1}{m} \text{ или } x_1 = x_0\left(\frac{kl}{m+kl}\right),$$

гдѣ $\frac{x_1}{l}$ и $\frac{x_0 - x_1}{m}$ означаютъ двѣ концентраціи; k — есть постоянное отношеніе (*коэффиціентъ распредѣленія*).

Второе взбалтываніе съ тѣмъ же самымъ количествомъ m второго растворителя даетъ:

$$\frac{x_2}{l} = k\frac{x_1 - x_2}{m}$$

или послѣ подстановки x_1 изъ перваго уравненія

$$x_2 = x_0\left(\frac{kl}{m+kl}\right)^2$$

и для n-го взбалтыванія

$$x_n = x_0\left(\frac{kl}{m+kl}\right)^n,$$

т.-е. x_n, количество, остающееся въ первомъ растворителѣ (вода), такимъ образомъ, становится меньше, чѣмъ больше n и чѣмъ меньше дробь

$$\frac{kl}{m+kl};$$

т.-е. чѣмъ больше m (количество эфира) и чѣмъ меньше k. Абсолютно исчерпывающее взбалтываніе невозможно, такъ какъ $\left(\frac{kl}{m+kl}\right)^n$ хотя и можетъ приближаться къ нулевому значенію, но никогда не бываетъ въ дѣйствительности нулемъ.

Какой нибудь примѣръ сдѣлаетъ эту формулу еще болѣе ясной. Для этого возьмемъ растворъ бензойной кислоты въ 1 литрѣ воды, и рѣшимъ вопросъ, сколько разъ придется взбалтывать ее съ 200 куб. сант. эфира, чтобы выдѣлить изъ воды приблизительно всю кислоту: здѣсь l=1000 куб. с., m=200 к. с., k на основаніи наблюденій оказалось равнымъ около $^1/_{80}$, это значитъ, что въ состояніи равновѣсія концентрація бензойной кислоты въ эфирѣ есть 80, когда концентрація въ водѣ=1. Подставляя эти величины въ формулу, получаемъ $\frac{x_1}{x_0}=\frac{kl}{m+kl}=\frac{1000\times{}^1/_{80}}{200+1000\times{}^1/_{80}}={}^1/_{17}$. Такимъ образомъ это значитъ, что послѣ однократнаго взбалтыванія эфиръ оставляетъ въ водѣ $^1/_{17}$ общаго количества бензойной кислоты. Послѣ трехкратнаго взбалтыванія, каждый разъ съ 200 куб. с. эфира, остается въ водѣ только $(^1/_{17})^3=\frac{1}{4913}$ часть кислоты, такъ что вода оказывается практически лишенной бензойной кислоты.

Въ случаѣ янтарной кислоты k=6. Послѣ однократнаго взбалтыванія 1 l воднаго раствора кислоты съ 200 к. с. эфира, въ водѣ находится еще $\frac{6000}{200+6000}=\frac{30}{31}$ всей кислоты, такъ что здѣсь необходимо очень много разъ повторно взбалтывать чтобы исчерпать водный растворъ.

Далѣе изъ уравненія можно еще вывести (путемъ дифференціальнаго исчисленія), что *даннымъ количествомъ* второго растворителя (эфиръ) достигается болѣе совершенное извлеченіе, если взбалтываніе производить много разъ малыми порціями его, нежели въ томъ случаѣ, если извлекать немного разъ болѣе значительными количествами.

25. *Раздѣленіе твердыхъ тѣлъ другъ отъ друга* основывается большой частью на ихъ неодинаковой растворимости. Если, напримѣръ, одно изъ двухъ тѣлъ нерастворимо въ водѣ, а другое растворимо, то операція представляется очень простой. Если же оба тѣла растворимы въ водѣ, тогда приходится производить *фракціонированную кристаллизацію*. Для этой цѣли растворяютъ смѣсь въ возможно маломъ количествѣ горячей воды и даютъ охладиться. Сначала выкристаллизовывается наиболѣе трудно растворимая часть. Какъ только замѣчается выдѣленіе кристалловъ второго тѣла, сливаютъ маточный растворъ, изъ котораго при дальнѣйшемъ охлажденіи или концентрированіи раствора выпариваніемъ кристаллизуется второе тѣло. Повторяя операцію нѣсколько разъ, въ концѣ-концовъ можно произвести совершенное раздѣленіе. Иногда такое раздѣленіе очень затруднительно, хотя бы чистыя вещества обладали значительнымъ различіемъ въ растворимости, потому что растворимость какого-нибудь тѣла можетъ существенно измѣняться отъ присутствія другого. Въ качествѣ растворителей употребляются вода, алкоголь, эфиръ, ледяная уксусная кислота, бензолъ и др.

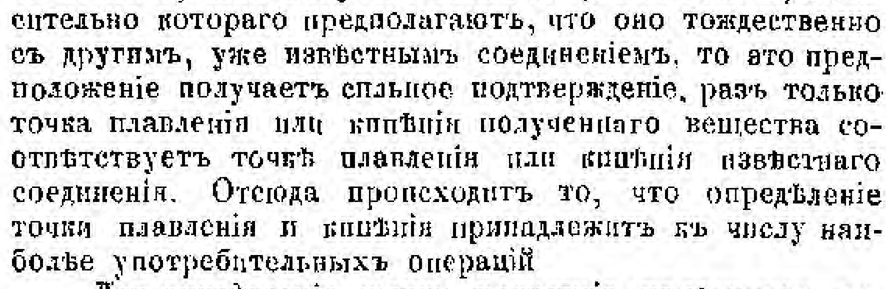
Раздѣленіе твердыхъ тѣлъ и жидкостей совершается путемъ

фильтраціи съ разрѣженіемъ или безъ разрѣженія воздуха, при чемъ удобно пользоваться воронкой Бухнера (рис. 19). „Отсасываніе" можно производить и такимъ образомъ, что въ стеклянную воронку вкладываютъ пластинку съ дырками и покрываютъ ее двумя кружками фильтровальной бумаги. Затѣмъ вставляютъ воронку съ помощью пробки съ отверстіемъ въ колбу для отсасыванія (рис. 20), соединенную съ водянымъ насосомъ.



Рис. 19. Воронка *Бухнера*.   Рис. 20. Отсасываніе.

26. Изъ предыдущаго видно, какими методами пользуются для очищенія веществъ; твердыя тѣла очищаютъ кристаллизаціей (перекристаллизовываніе), *жидкія* — дестилляціей. Какъ *признакъ чистоты* можно принимать, строго говоря, неизмѣняемость какихъ-либо физическихъ константъ при дальнѣйшемъ очищеніи. Прежде всего критеріемъ чистоты вещества служитъ постоянство *точки плавленія и кипѣнія*, потому что эти константы легко опредѣлить и уже незначительныя загрязненія оказываютъ на нихъ существенное вліяніе. Очень часто онѣ служатъ также для идентификаціи тѣлъ. Именно, если получено какое нибудь вещество, относительно котораго предполагаютъ, что оно тождественно съ другимъ, уже извѣстнымъ соединеніемъ, то это предположеніе получаетъ сильное подтвержденіе, разъ только точка плавленія или кипѣнія полученнаго вещества соотвѣтствуетъ точкѣ плавленія или кипѣнія извѣстнаго соединенія. Отсюда происходитъ то, что опредѣленіе точки плавленія и кипѣнія принадлежитъ къ числу наиболѣе употребительныхъ операцій.



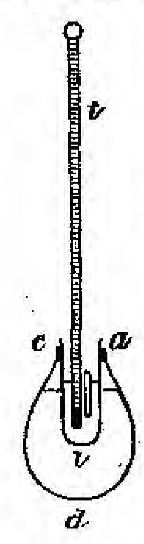
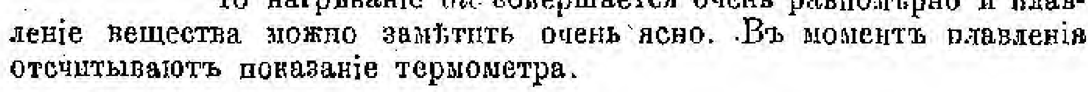


Рис. 21. Опредѣленіе точки плавленія.

Для *опредѣленія точки плавленія* помѣщаютъ небольшое количество вещества въ узкую тонкостѣнную трубочку, запаянную снизу (рис. 21), и укрѣпляютъ ее на термометръ *t*, погруженный въ какую нибудь жидкость съ высокой точкой кипѣнія (оливковое масло, жидкій парафинъ, концентрированная сѣрная кислота), находящуюся въ трубкѣ *alc*. Трубочку прикрѣпляютъ, смочивши ее каплей жидкости и прикладывая къ ртутному шарику, гдѣ она сама собой остается привѣшенной. Сосудъ *alc* свободно подвѣшенъ въ стеклянной колбочкѣ *adc*, также наполненной масломъ. Если *adc* нагрѣвать на пламени, то нагрѣваніе *alc* совершается очень равномѣрно и плавленіе вещества можно замѣтить очень ясно. Въ моментъ плавленія отсчитываютъ показаніе термометра.



Точку кипѣнія опредѣляютъ, нагрѣвая до кипѣнія вещество въ фракціонированной колбочкѣ, отводная трубка которой припаяна очень высоко. При этомъ употребляютъ укороченный термометръ для того, чтобы ртутный столбикъ его сполна омывался паромъ кипящей жидкости. Чтобы не дѣлать дѣленія на градусы черезчуръ мелкими, эти термометры конструируются такимъ образомъ, что они показываютъ лишь небольшой температурный интервалъ (напр., въ 50°). Наборъ изъ 6—7 такихъ термометровъ хватаетъ на температуры отъ 0°—360°.

27. Кромѣ точекъ плавленія и кипѣнія иногда при изслѣдованіи органическихъ соединеній приходится опредѣлять еще другія физическія константы например, *удѣльный вѣсъ*. Для опредѣленія удѣльнаго вѣса пользуются *пикнометромъ*, употребительная форма котораго показана на рис. 22. Онъ состоитъ изъ двухъ толстостѣнныхъ капилляровъ *aab* и *ddc* замыкающихъ широкую трубку *bc*; концы *aa* и *dd* снабжены шкалой, раздѣленный на миллиметры. Сначала опредѣляютъ вмѣстимость сосуда и объемъ между двумя чертами дѣленія, наполняя его нѣсколько разъ водой съ опредѣленной температурой до различныхъ дѣленій и взвѣшивая. Затѣмъ, сосудъ наполняютъ жидкостью, удѣльный вѣсъ которой нужно опредѣлить, отсчитываютъ положеніе мениска въ капиллярахъ и сосудъ взвѣшиваютъ. Остюда вычисляютъ искомое число.

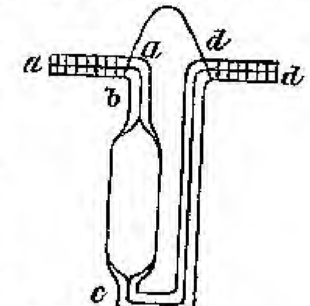


Рис. 22. Пикнометръ.

Другой важной константой является величина *вращенія плоскости поляризаціи*.

Нѣкоторыя соединенія, напр., терпентинъ, растворъ сахара и др., обладаютъ свойствомъ вращать плоскость колебанія поляризованнаго луча свѣта изъ первоначальнаго положенія вправо или влѣво, когда такой лучъ свѣта проходитъ черезъ эти вещества. Соединенія, обладающія этимъ свойствомъ, называются *оптически дѣятельными*. Для измѣренія угла, на которой вращается плоскость поляризаціи оптически дѣятельнымъ веществомъ, устроены такъ наз. *поляриметры*; приборъ Липпиха является наиболѣе употребительнымъ (рис. 23). Конецъ *S* аппарата, обращенный къ источнику свѣта приспособленъ для помѣщенія трубокъ съ жидкостями, которыя служатъ фильтрами для лучей. Въ части *P* аппарата поляризуется свѣтъ, затѣмъ проходитъ въ трубку (лежащую въ желобѣ *a*) точно извѣстной длины (100—500 mm.), въ которой находится жидкость или растворъ, изслѣдуемый на оптическую дѣятельность; часть *n F* служитъ для измѣренія величины вращенія. Вращеніе пропорціонально длинѣ трубки.

Величина вращенія обозначается различнымъ образомъ. Опредѣляютъ, напримѣръ, вращеніе, которое производитъ вещество при данной длинѣ трубки; это есть уголъ, который отсчитывается прямо въ аппаратѣ. Обыкновенно онъ обозначается черезъ α. Условились подразумѣвать подъ *удѣльнымъ вращеніемъ* уголъ α, дѣленный на произведеніе изъ длины трубки и уд. вѣса жидкости. Эта величина обозначается $[\alpha]$;

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld},$$

гдѣ l—длина трубки (въ децим.) и d—удѣльный вѣсъ. Слѣдовательно, $[\alpha]$ есть величина вращенія какого нибудь соединенія для единицы длины трубки (1 дец.) и единицы вѣса, раздѣленное на единицу объема.

Величина вращенія зависитъ отъ окраски свѣта. Во многихъ случаяхъ пользуются при измѣреніи свѣтомъ пламени натрія, который въ спектроскопѣ даетъ желтую линію, обозначаемую черезъ *D*. Для выраженія этого употребляютъ символъ $[\alpha]_D$.

Если вещество обладаетъ лишь слабымъ вращеніемъ или вслѣд-

ствіе незначительной растворимости можетъ быть взято для измѣренія лишь въ очень слабомъ растворѣ, то во многихъ случаяхъ можно усилить вращеніе, прибавляя раствора борной, молибденовой кислоты, ураниловыхъ солей и др. По всей вѣроятности, это явленіе основывается на образованіи комплексныхъ іоновъ.

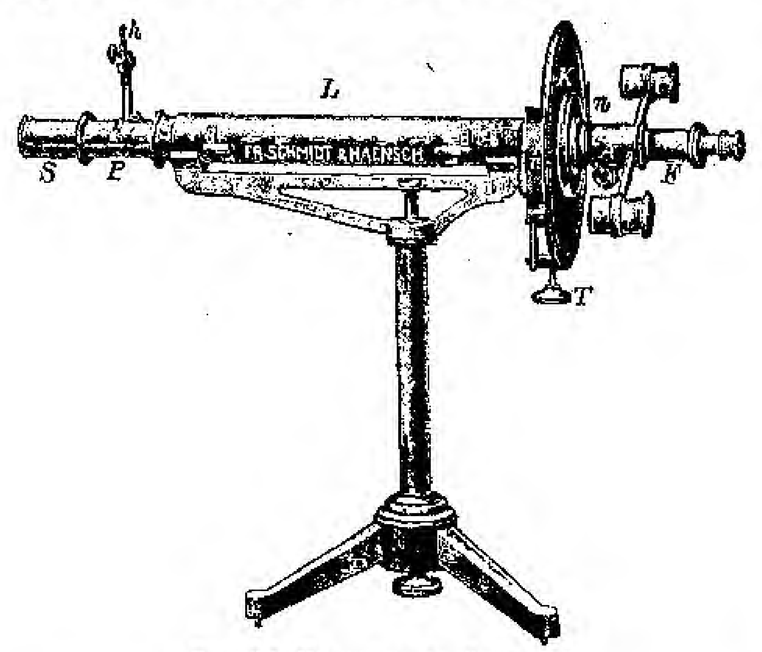


Рис. 23. Поляриметръ *Липпиха*.

Далѣе, иногда важное значеніе имѣютъ опредѣленія теплоты горѣнія, показателя преломленія, электропроводности и т. д.

Дѣленіе органической химіи.

28. Всѣ органическія соединенія, число которыхъ очень велико, дѣлятъ на два главныхъ класса. Одинъ обнимаетъ *жирныя*, другой—*ароматическія соединенія*.

Первый обязанъ своимъ названіемъ тому обстоятельству, что сюда принадлежатъ животные и растительные жиры; названіе второго класса происходитъ отъ того, что многія изъ его соединеній отличаются пріятнымъ запахомъ, ароматомъ.

Жирными соединеніями называются всѣ тѣ соединенія, которыя можно произвести отъ *метана* CH_4; подъ ароматическими соединеніями понимаютъ тѣ, которыя связаны съ *бензоломъ* C_6H_6 или съ соединеніями, имѣющими отношеніе къ бензолу. Позднѣе окажется, что между жирными и ароматическими соединеніями существуетъ весьма значительное различіе въ общихъ свойствахъ.

ПЕРВАЯ ЧАСТЬ.

ЖИРНЫЯ СОЕДИНЕНІЯ.

Насыщенные углеводороды.

29. Жирныя соединенія въ **28** были опредѣлены, какъ такія соединенія, которыя можно представлять производными, *дериватами*, *метана* CH_4. Поэтому мы начнемъ съ изученія этого углеводорода.

Метанъ встрѣчается въ газахъ, вырывающихся при изверженіи вулкановъ; въ каменноугольныхъ шахтахъ онъ выдѣляется при разработкѣ каменнаго угля; поэтому онъ называется *рудничнымъ газомъ*. Далѣе, его называютъ *болотнымъ газомъ*, потому что онъ находится въ числѣ газовъ, поднимающихся изъ болотъ. Онъ образуется при сухой перегонкѣ каменныхъ углей и поэтому составляетъ существенную часть свѣтильнаго газа.

Метанъ можно приготовить различнымъ образомъ.

1) Съ помощью синтеза Бертло: Смѣсь H_2S и CS_2 пропускается черезъ трубку съ раскаленной мѣдью; при этомъ совершается слѣдующій процессъ:

$$2H_2S + CS_2 + 8\,Cu = 4\,Cu_2S + CH_4.$$

Такъ какъ CS_2 и H_2S могутъ получаться непосредственно изъ элементовъ, то эта реакція представляетъ собой синтезъ метана.

2) Возстановленіемъ окиси или двуокиси углерода водородомъ: $CO + 6\,H = CH_4 + H_2O$; $CO_2 + 8\,H = CH_4 + 2\,H_2O$, — реакціи, которыя гладко протекаютъ при каталитическомъ вліяніи тонко раздробленнаго никкеля (возстановленнаго) при температурѣ 250° или 300°.

3) При дѣйствіи воды на карбидъ алюминія:

$$C_3\,Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 4\,Al\,(HO)_3.$$

Дальнѣйшіе методы полученія см. **82** и **89**.

30. *Физическія и химическія свойства.* Метанъ есть горючій газъ безъ запаха и цвѣта, уд. вѣсъ (воздухъ = 1) 0.559; сжижается при 11° и 180 атмосферахъ давленія. Точка кипѣнія — 162°; плавится при—186°. Теплота образованія 18,8 K. Въ водѣ растворяется мало, въ спирту — нѣсколько больше. Электрической искрой или въ вольтовой дугѣ разлагается на углеродъ и водородъ. Окислительныя вещества, какъ азотная, хромовая кислоты и т. д., или не дѣйствуютъ

на метанъ, или лишь медленно. Концентрированная сѣрная кислота и сильныя щелочи также не измѣняютъ его. Метанъ горитъ слабо свѣтящимъ пламенемъ. Въ смѣси съ воздухомъ или кислородомъ ($CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$) взрываетъ при зажиганіи весьма энергично. Такія газовыя смѣси появляются въ каменноугольныхъ шахтахъ и производятъ разрушительные взрывы. Хлоръ и бромъ дѣйствуютъ на метанъ, замѣщая его водородные атомы, вслѣдствіе чего одновременно получается галоидоводородная кислота, напримѣръ:

$$CH_4 + 2\,Cl = CH_3Cl + HCl.$$

Это замѣщеніе одного атома другимъ съ соотвѣтствующей значностью называется *металепсіей*. Если бромъ или хлоръ реагируетъ въ избыткѣ, то въ концѣ-концовъ получается CCl_4 или CBr_4.

31. Существуетъ цѣлый рядъ углеводородовъ, которые по своимъ общимъ химическимъ свойствамъ вполнѣ аналогичны метану. Эти соединенія—*этанъ* C_2H_6, *пропанъ* C_3H_8, *бутанъ* C_4H_{10}, *пентанъ* C_5H_{12}, *гексанъ* C_6O_{14} и т. д. до *гексаконтана* $C_{60}H_{122}$. Составъ ихъ можно формулировать въ общемъ выраженіи C_nH_{2n+2}, приложимомъ также и къ метану ($n = 1$). Подобно метану, всѣ члены этого ряда весьма устойчивы къ окисленію [1]) и не измѣняются отъ дѣйствія концентрированной сѣрной кислоты, между тѣмъ какъ подъ вліяніемъ галоида водородъ замѣщается съ образованіемъ соединеній $C_nH_{2n+1}Cl$, $C_nH_{2n}Cl_2$ и т. д.

Высшіе изъ этихъ углеводородовъ, кромѣ вышеописанныхъ методовъ, могутъ быть получены также путемъ синтеза изъ низшихъ членовъ. Этанъ, напримѣръ, можно получить изъ метана, если замѣстить въ немъ водородъ галоидомъ и дѣйствовать натріемъ на образовавшееся галоидное соединеніе (методъ Вюрца):

$$2\,CH_3J + Na_2 = C_2H_6 + 2\,NaJ.$$

Пропанъ можно было бы получить по слѣдующему уравненію:

$$CH_3J + C_2H_5J + 2\,Na = C_3H_8 + 2NaJ;$$

или вообще: C_nH_{2n+2} получается дѣйствіемъ натрія на

$$C_mH_{2m+1}J + C_pH_{2p+1}J,$$

гдѣ $m + p = n$.

Если по этой реакціи дѣйствовать натріемъ, напр., на смѣсь C_2H_5J и CH_3J, то образуется не только $C_2H_5CH_3$, пропанъ, но и C_4H_{10} изъ C_2H_5J и C_2H_6 изъ $2CH_3J$; въ результатѣ, слѣдовательно, образуется три углеводорода. Такъ всегда происходитъ при этомъ синтезѣ.

---

[1]) По отношенію къ азотной кислотѣ это невѣрно, такъ какъ при дѣйствіи ея водородъ разсматриваемыхъ углеводородовъ можетъ замѣщаться группой NO_2. *М. И. Коноваловъ*, Нитрующее дѣйствіе азотной к. и т. д. Москва 1894 г.

Такъ какъ метанъ можно приготовить синтетически изъ элементовъ, то изъ вышеприведеннаго вытекаетъ возможность получить каждый углеводородъ C_nH_{2n+2} также изъ элементовъ.

32. *Номенклатура.* Принадлежность какого нибудь углеводорода къ ряду C_nH_{2n+2} указывается въ его названіи окончаніемъ „анъ".

Четыре первыхъ члена—метанъ, этанъ, пропанъ, бутанъ носятъ особыя названія. Остальные называются греческими числительными, которыя выражаютъ число ихъ углеродныхъ атомовъ. Такъ, напримѣръ, C_8H_{18} называется *октанъ*, $C_{12}H_{26}$—*додеканъ*, $C_{31}H_{64}$—*энтріаконтанъ* и т. д.

Впослѣдствіи намъ часто придется разсматривать атомныя группы, которыя не могутъ быть получены въ свободномъ состояніи и производятся отъ углеводородовъ C_nH_{2n+2} черезъ отнятіе одного атома водорода.

Эти группы или радикалы, общая формула которыхъ, слѣдовательно, есть C_nH_{2n+1}, называются вообще *алкилами* и характеризуются тѣмъ, что окончаніе соотвѣтствующаго углеводорода „анъ" замѣняется окончаніемъ „ил". Такъ CH_3 носятъ названіе *метил*, C_2H_5—*этил*, C_3H_7—*пропил*, C_4H_9—*бутил*, $C_{12}H_{25}$—*додекил* и т. д.

Сами углеводороды C_nH_{2n+2} носятъ общее названіе *насыщенныхъ* или *предѣльныхъ углеводородовъ*, потому что они насыщены водородомъ, т. е. не могутъ больше присоединять къ своей молекулѣ ни одного атома водорода. Они называются также *параффинами* (извѣстный въ продажѣ параффинъ есть смѣсь высшихъ членовъ ряда); слово параффинъ производится отъ *parum affinis*: недѣятельный.

33. *Нахожденіе въ природѣ.* Углеводороды C_nH_{2n+2} встрѣчаются въ колоссальномъ количествѣ въ природѣ. Сырая Американская нефть состоитъ изъ смѣси многихъ такихъ соединеній, начиная отъ низшихъ членовъ и кончая высшими. Изъ такой сырой нефти добывается фракціонированной перегонкой, главнымъ образомъ, три продукта, послѣ того какъ обработкой кислотами и щелочами сначала удаляются тѣ примѣси, которыя состоятъ не изъ углеводородовъ C_nH_{2n+2}. Наиболѣе летучая часть носитъ названіе: *петролейный эфиръ*, *бензинъ* или *лигроинъ*, перегоняется между 40° и 150° и содержитъ низшіе члены, особенно C_6H_{14}, C_7H_{16} и C_8H_{18}.

Лигроинъ находитъ широкое примѣненіе, въ качествѣ топлива въ автомобиляхъ и растворителя жировъ, маселъ, смолъ, и поэтому служитъ также для выведенія пятенъ изъ платья (химическая чистка).

То, что переходитъ между 150°—200°, представляетъ собой обыкновенный *керосинъ*, громадныя количества котораго потребляются для освѣщенія и отопленія.

Опасность въ пожарномъ отношеніи, связанная съ потребленіемъ керосина, очень велика: дѣло въ томъ, что 40—50% всѣхъ пожаровъ причиняются керосиномъ. Если отъ опрокидыванія керосиновыхъ лампъ возникаетъ такъ часто пожаръ, то это зависитъ отъ того, что керосинъ еще содержитъ нѣкоторыя болѣе летучія части, которыя уже при слабомъ нагрѣваніи, смѣшиваясь съ воздухомъ, даютъ легко воспламеняющуюся смѣсь газовъ. Если же въ лампѣ былъ налитъ хорошій керосинъ, освобожденый отъ летучихъ углеводородовъ

тщательной фракціонировкой, то при паденіи лампа гаснетъ. Такой керосинъ идетъ въ продажѣ подъ названіемъ астралина.

Поэтому справедливо придаютъ большое значеніе испытанію очищеннаго керосина, предназначаемаго для освѣщенія, на *температуру воспламененія;* для этого пробу нагрѣваютъ въ спеціально устроенномъ аппаратѣ и опредѣляютъ, при какой температурѣ смѣсь паровъ и воздуха, находящуюся надъ керосиномъ, только что можно зажечь. Точка, при которой открыто стоящій на воздухѣ керосинъ загорается при поднесеніи спички, лежитъ, впрочемъ, еще на нѣсколько градусовъ выше. Въ хорошемъ керосинѣ, при обыкновенной температурѣ, горящая лучина при погруженіи гаснетъ. Низшая температура воспламененія въ Германіи установлена закономъ въ 21⁰, а въ Россіи не ниже 28⁰С. Поэтому въ продажѣ обращается много керосина, имѣющаго температуру воспламененія только 22—24⁰, т.-е. температуру, которая достигается уже въ жаркое лѣтнее время или при стояніи лампы около печки. Эти сорта болѣе дешевы и потому употребляются въ массѣ населенія, хотя они представляютъ серьезную опасность въ пожарномъ отношеніи. По опыту оказывается, что при температурѣ вспышки въ 40⁰ всякая опасность устранена. Поэтому слѣдовало бы стремиться къ повышенію предписанной закономъ температуры воспламененія до 40⁰, какъ это уже сдѣлано въ нѣкоторыхъ государствахъ.

Часть нефти, которая не гонится при 300° и остается въ перегонныхъ котлахъ, составляетъ *вазелинъ*—полужидкая при обыкновенной температурѣ масса, въ чистомъ видѣ бѣлаго цвѣта, служитъ въ фармаціи для приготовленія мазей. Далѣе вазелинъ употребляютъ для смазыванія металлическихъ предметовъ, чтобы предохранить ихъ отъ окисленія, и въ этомъ случаѣ онъ заслуживаетъ предпочтеніе передъ жирами, такъ какъ послѣдніе съ теченіемъ времени пріобрѣтаютъ кислую реакцію, разъѣдаютъ металлическія части, тогда какъ вазелинъ нейтральное вещество и на воздухѣ не измѣняется.

Параффинъ, какъ уже упомянуто, представляетъ смѣсь высшихъ членовъ ряда C_nH_{2n+2}. Въ нѣкоторыхъ сортахъ нефти, напримѣръ, добываемой на Явѣ, эти высшіе члены встрѣчаются въ значительныхъ количествахъ, тогда какъ американскій керосинъ содержитъ ихъ лишь немного. *Жидкій параффинъ* есть высококипящій продуктъ, получаемый при сухой перегонкѣ бурыхъ углей. *Церезинъ* или *озокеритъ*, находимый въ Галиціи, состоитъ главнымъ образомъ изъ параффина. Онъ получается также сухой перегонкой саксонскихъ бурыхъ углей.

34. Залежи нефти образовались, вѣроятно, различнымъ образомъ: съ одной стороны, такимъ путемъ, что жиры подвергались дѣйствію высокой температуры въ соединеніи съ высокимъ давленіемъ. Въ пользу этой гипотезы говоритъ то обстоятельство, что Энглеру удалось при сухой перегонкѣ ворвани при повышенномъ давленіи получить жидкость, обнаруживающую весьма большое сходство съ природной нефтью.

Относительно происхожденія этихъ жировъ мнѣнія, однако, расходятся. По мнѣнію однихъ, они берутъ начало отъ древнихъ морскихъ животныхъ, содержавшихъ ворвань; однако въ такомъ случаѣ трудно объяснить, какимъ образомъ колоссальныя количества нефти могли скопиться въ отдѣльныхъ мѣстахъ. По другому мнѣнію, очень мелкіе организмы—діатомеи—произвели такія массы жировъ. Въ прежнія геологическія эпохи діатомеи встрѣчались въ громадныхъ количествахъ. Онѣ выдѣляютъ родъ воска, который при перегонкѣ подъ давленіемъ даетъ нефть.

Другая гипотеза, Муассана, приписываетъ происхожденіе нефти дѣйствію воды на карбиды, образующіеся въ вулканахъ вслѣдствіе крайне высокой температуры. Большинство этихъ карбидовъ даютъ, конечно, при разложеніи водой газообразные углеводороды, метанъ и ацетиленъ, но если послѣдніе

подвергаются высокому давленію и высокой температурѣ, особенно при каталитическомъ дѣйствіи мелкораздробленныхъ металловъ (желѣзо, никкель), то получается жидкость, похожая на нефть. Удалось даже, измѣняя условія опыта, указаннымъ путемъ приготовить кавказскую, галиційскую и американскую нефть.

Гомологическіе ряды.

35. Какъ непосредственно видно изъ общей формулы углеводородовъ C_nH_{2n+2}, каждый отдѣльный членъ отличается отъ другихъ по составу на кратное число группъ CH_2. Однако это различіе, какъ указано, имѣетъ лишь незначительное вліяніе на химическія свойства. Если органическія соединенія обладаютъ вообще большимъ сходствомъ по своимъ химическимъ свойствамъ, а ихъ формулы разнятся на одну группу CH_2 или кратное число ея, то въ такомъ случаѣ ихъ называютъ *гомологическими*. Такія соединенія могутъ быть распредѣлены въ правильно восходящіе ряды, которые обозначаютъ, какъ *гомологическіе ряды*.

Легко замѣтить, какое упрощеніе получаетъ изученіе органической химіи благодаря установленію гомологическихъ рядовъ. Вмѣсто того, чтобы изучать химическія свойства каждаго соединенія въ отдѣльности, можно довольствоваться изученіемъ свойствъ одного члена гомологическаго ряда, и тогда будутъ извѣстны въ главныхъ чертахъ также свойства всѣхъ другихъ членовъ этого ряда. Впрочемъ, это касается однихъ только главныхъ свойствъ, потому что каждый членъ гомологическаго ряда, кромѣ свойствъ, присущихъ и другимъ членамъ, обладаетъ еще своими особенными, индивидуальными. Однако въ этой книгѣ, за немногими исключеніями, мы не будемъ на нихъ останавливаться, потому что приходится считаться съ ними лишь при детальномъ спеціальномъ изученіи органической химіи.

36. Физическія свойства членовъ гомологическаго ряда вообще правильно измѣняются съ возрастаніемъ числа углеродныхъ атомовъ. Это соблюдается, напримѣръ, относительно точекъ плавленія и кипѣнія, удѣльныхъ вѣсовъ, растворимости и т. д. Вообще можно сказать, что точки плавленія и кипѣнія повышаются по мѣрѣ восхожденія въ гомологическомъ ряду.

Физическія константы нѣкоторыхъ нормальныхъ членовъ **(40)** парафиноваго ряда приведены въ таблицѣ.

Таблица показываетъ, что первые четыре члена при обыкновенной температурѣ — газы. Слѣдующіе члены до [illegible] — жидки, высшіе — тверды. Между тѣмъ какъ метанъ не имѣетъ запаха, жидкіе углеводороды этого ряда имѣютъ характерный запахъ нефти. Твердые члены, напротивъ того, опять лишены запаха. Въ водѣ всѣ почти совсѣмъ нерастворимы.

Далѣе видно, что разность въ точкахъ плавленія и кипѣнія слѣдующихъ другъ за другомъ членовъ ряда уменьшается съ возрастаніемъ числа атомовъ углерода. Это явленіе наблюдается вообще въ гомологическихъ рядахъ.

Формула.	Названіе.	Точка плавленія.	Удѣльный вѣсъ.	Точка кипѣнія при 760 мм.	
				найд.	вычис.
CH_4	Метанъ.	—186°	0.415 (при—164°)	—164°	—166.3
C_2H_6	Этанъ.	—172.1	0.446 („ 0°)	—93	—95.3
C_3H_8	Пропанъ.	—	0.536 („ 0°)	—45	—43.1
C_4H_{10}	Бутанъ.	—	0.600 („ 0°)	+ 1	— 0.4
C_5H_{12}	Пентанъ.	—	0.627 („ 14°)	+36.3	+36.4
C_6H_{14}	Гексанъ.	—	0.658 („ 20°)	68.9	68.9
C_7H_{16}	Гептанъ.	—	0.683 („ 20°)	98.4	98.3
C_8H_{18}	Октанъ.	—	0.702 („ 20°)	125.6	125.1
C_9H_{20}	Нонанъ.	—51	0.718 („ 20°)	149.5	149.8
$C_{10}H_{22}$	Деканъ.	—31	0.730 („ 20°)	173	172.8
$C_{11}H_{24}$	Ундеканъ.	—26	0.774 при точкѣ плавленія.	194	194.3
$C_{12}H_{26}$	Додеканъ.	—12	0.773 „ „ „	214.5	214.5
$C_{14}H_{30}$	Тетрадеканъ.	+ 4	0.775 „ „ „	252.5	252.5
$C_{16}H_{34}$	Гексадеканъ.	18	0.775 „ „ „	287.5	285.9
$C_{20}H_{42}$	Эйкозанъ.	37	0.775 „ „ „	205[1])	—
$C_{21}H_{44}$	Энейкозанъ.	40	0.778 „ „ „	215	—
$C_{23}H_{48}$	Трнэйкозанъ.	48	0.779 „ „ „	234	—
$C_{31}H_{64}$	Энтріаконтанъ.	68	0.781 „ „ „	302	—
$C_{35}H_{72}$	Пентатріаконтанъ.	75	0.782 „ „ „	302	—
$C_{60}H_{122}$	Гексаконтанъ.	101	— „ „ „	331	—

Эта разность представляетъ собой функцію абсолютной температуры точки кипѣнія: Сидней Юнгъ вывелъ для этого эмпирическую формулу

$$\Delta = \frac{144.86}{T^{0.0148} \sqrt{T}},$$

въ которой Δ показываетъ разность въ точкахъ кипѣнія двухъ послѣдовательныхъ членовъ гомологическаго ряда и T обозначаетъ абсолютную температуру кипѣнія низшаго изъ двухъ членовъ. Съ помощью этой формулы вычислены точки кипѣнія, указанныя въ шестомъ ряду вышеприведенной таблицы. Эта формула соблюдается не только для разсматриваемаго гомологическаго ряда, но и для многихъ другихъ. Отличія между вычисленіемъ и наблюденіемъ всегда оказываются наиболѣе значительными въ низшихъ членахъ. Въ нѣкоторыхъ гомологическихъ рядахъ отклоненія и въ дальнѣйшихъ членахъ таковы, что формула для нихъ непригодна; впрочемъ, въ такихъ случаяхъ большей частью удалось показать, что молекулы въ жидкомъ состояніи ассоціированы, т. е. молекулярный вѣсъ въ два или нѣсколько разъ больше, чѣмъ въ газовомъ состояніи.

Приведенная выше формула соблюдается для точки кипѣнія при нормальномъ давленіи 760 mm. Однако между абсолютными точками кипѣнія двухъ веществъ A и B при различныхъ давленіяхъ оказывается иногда простое соотношеніе, именно: $\frac{T_A}{T_B} = \frac{T'_A}{T'_B}$, если T и T' представляютъ абсолютныя точки кипѣнія этихъ веществъ при произвольныхъ, но одинаковыхъ для обоихъ веществъ давленіяхъ. Это значитъ, что отношеніе абсолютныхъ точекъ кипѣнія при различныхъ давленіяхъ оказывается постояннымъ.

---

[1]) При 15 mm. давленія, какъ и послѣдующіе члены.

Изомерія и структура.

37. Извѣстно только *одно* вещество съ формулой CH_4, а именно, *метанъ*. Точно такъ же извѣстно только одно соединеніе съ формулой C_2H_6 и только одно, выражаемое формулой C_3H_8. Извѣстны два соединенія, имѣющія формулу C_4H_{10}, три съ формулой C_5H_{12}, пять съ формулой C_6H_{14} и т. д. Явленіе, въ силу котораго два или нѣсколько соединеній качественно и количественно совершенно одинаковаго состава, при равныхъ молекулярныхъ вѣсахъ, обнаруживаютъ тѣмъ не менѣе неодинаковое химическое и физическое отношеніе, называется *изомеріей*, и соединенія съ одинаковой формулой называютъ *изомерными*. Объясненіе этого явленія получается при разсмотрѣніи расположенія атомовъ въ молекулѣ.

При этомъ можно исходить изъ двухъ допущеній: съ одной стороны изъ того, что расположеніе атомовъ безпрерывно измѣняется; въ такомъ случаѣ можно было бы представлять себѣ молекулу, какъ планетную систему, расположеніе которой въ каждое мгновеніе иное. При этомъ предположеніи, однако, изомерія была бы необъяснимой, потому что непонятно, почему, напримѣръ, четыре углеродныхъ атома и десять атомовъ водорода бутана должны образовать два различныхъ тѣла, разъ только расположеніе атомовъ неопредѣленно, а потому нужно было мы представлять себѣ, что въ трилліонахъ молекулъ которыя, напримѣръ, содержатся въ одномъ куб. миллиметрѣ, въ каждый моментъ осуществляются всевозможныя комбинаціи четырнадцати атомовъ.

Однако изомерія сразу становится ясной, если допустить, что въ молекулахъ существуетъ опредѣленное неизмѣнное расположеніе атомовъ; потому что въ такомъ случаѣ можно было бы приписать происхожденіе изомеріи именно *этому* обстоятельству, т.-е. свести ее на *различное расположеніе* одинаковыхъ по числу атомовъ.

Допущеніе опредѣленнаго, неизмѣннаго расположенія атомовъ не связано съ необходимостью представлять ихъ въ молекулѣ неподвижными относительно другъ друга. Можно представить себѣ, что они движутся около нѣкотораго положенія равновѣсія, при чемъ отъ этого не измѣняется расположеніе ихъ въ молекулѣ.

38. Такимъ образомъ, если явленіе изомеріи заставляетъ допустить въ молекулахъ опредѣленное расположеніе атомовъ, то въ дальнѣйшемъ приходится отвѣтить на вопросъ, *какъ* создается расположеніе атомовъ въ молекулахъ. Исходнымъ пунктомъ для этого является тетравалентность углерода. Поэтому въ метанѣ расположеніе атомовъ нужно выразить въ видѣ

$$C\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}$$

т.-е. четыре единицы сродства углероднаго атома удерживаютъ по одному однозначному атому водорода. Это единственное возможное

расположеніе; дѣло въ томъ, что въ этой комбинаціи водородные атомы не могутъ удерживать другъ друга, такъ какъ ихъ единственная единица сродства вступила въ дѣйствіе съ одной единицей сродства углероднаго атома.

Посмотримъ теперь далѣе, какое расположеніе атомовъ подходитъ для этана C_2H_6.

Это тѣло можетъ быть получено (**31**) дѣйствіемъ натрія на іодистый метилъ. Въ іодистомъ метилѣ CH_3J мы имѣемъ четырехзначный атомъ углерода, три однозначныхъ атома водорода и одинъ однозначный атомъ іода. Слѣдовательно, нужно допустить, что какъ водородные атомы, такъ и атомъ іода связаны съ атомомъ углерода. Если каждую изъ четырехъ единицъ сродства углероднаго атома обозначить чертой, то іодистый метилъ схематически представляется формулой:

$$C \begin{cases} H \\ H \\ H \\ J \end{cases}$$

Натрій дѣйствуетъ на іодистый метилъ такимъ образомъ, что изъ двухъ молекулъ его отнимается іодъ, и образуется этанъ. Вслѣдствіе отщепленія іода освобождается одна единица сродства углероднаго атома, которая раньше удерживала этотъ атомъ. Слѣдовательно, образуются двѣ группы

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\rangle C-;$$

такъ какъ формула этана есть C_2H_6, то получается, какъ единственно возможное расположеніе его атомовъ такое, при которомъ соединены взаимно двѣ свободныхъ единицы сродства метильныхъ группъ:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\rangle C - C \left\langle\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

Расположеніе атомовъ въ пропанѣ можно отыскать совершенно такимъ же путемъ. Мы видѣли (**31**), что пропанъ образуется при дѣйствіи натрія на смѣсь галоидныхъ производныхъ метила и этила. Такъ какъ этанъ выражается сейчасъ указанной схемой, то галоидное соединеніе его только и можетъ быть:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\rangle C - C \left\langle\begin{matrix} H \\ H \\ X \end{matrix}\right.$$

гдѣ X—атомъ голоида.

Если такое галоидное соединеніе вмѣстѣ съ іодистымъ метиломъ

обработать натріемъ, то опять остатки соединяются, откуда слѣдуетъ схема для пропана

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ H\diagdown & & | & & \diagup H \\ H - & C - & C - & C & - H \\ H\diagup & & | & & \diagdown H \\ & & H & & \end{array}$$

или короче $H_3C.CH_2.CH_3$.

Эти схемы, показывающія расположеніе атомовъ въ молекулѣ и такимъ образомъ выражающія способъ построенія или *структуру* его, называются структурными формулами.

39. Слѣдующій примѣръ показываетъ, какъ можетъ быть объяснена изомерія различіемъ въ структурѣ. Въ числѣ пяти извѣстныхъ гексановъ есть одинъ съ точкой кипѣнія 69° и уд. вѣсомъ 0.6583 при 20.9°, и другой съ точкой кипѣнія 58° и уд. вѣсомъ 0.6701 при 17.5°. Первый получается дѣйствіемъ натрія на $CH_3.CH_2.CH_2J$, *нормальный іодистый пропилъ*. Изъ ранѣе сказаннаго слѣдуетъ, что для этого гексана слѣдуетъ признать структуру $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ *дипропилъ*.

Но кромѣ нормальнаго іодистаго пропила извѣстенъ изомерный, *іодистый изопропилъ*. Оба соединенія легко могутъ быть переведены въ пропанъ. Если допустить, что изомерія обусловливается различнымъ расположеніемъ атомовъ въ молекулѣ, то въ результатѣ оказывается, что изомерію двухъ соединеній C_3H_7J можно искать лишь въ различіи положеній, занимаемыхъ іодомъ въ молекулѣ. Дѣло въ томъ, что расположеніе атомовъ въ пропанѣ извѣстно, и іодистые пропилы отличаются отъ пропана только тѣмъ, что одинъ его водородъ замѣщенъ іодомъ. Поэтому іодистый изопропилъ можетъ имѣть лишь такую структурную формулу

$$\begin{array}{c} H \\ CH_3.C.CH_3 \\ J \end{array}$$

разъ только нормальный іодистый пропилъ имѣетъ структурную формулу $CH_3.CH_2.CH_2J$.

При дѣйствіи натрія на іодистый изопропилъ образуется гексанъ съ точкой кипѣнія 58°. Отсюда слѣдуетъ заключить, что послѣднему принадлежитъ строеніе

$$\begin{array}{c} CH_3.CH.CH_3 \\ | \\ CH_3.CH.CH_3 \end{array} \quad \text{или иначе} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!> CH - CH <\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

Поэтому такой гексанъ называютъ *ди-изопропилъ*.

Углеродныя цѣпи.

40. На основаніи вышесказаннаго выходитъ, что факты заставляютъ допустить въ органическихъ соединеніяхъ взаимную связь углеродныхъ атомовъ. *Эта связь очень прочна*; мы уже видѣли, что

насыщенные углеводороды оказываютъ сопротивленіе энергичнымъ химическимъ воздѣйствіямъ. Свойство углеродныхъ атомовъ связываться другъ съ другомъ, образовывать *углеродную цѣпь* послѣдовательнымъ соединеніямъ нѣсколькихъ атомовъ, какъ въ выше разсмотрѣнныхъ гексанахъ, рѣзко отличаетъ ихъ отъ атомовъ всѣхъ другихъ элементовъ, такъ какъ послѣдніе не обладаютъ такой способностью или же въ гораздо меньшей степени. Это свойство въ связи съ четырехзначностью углероднаго атома составляетъ причину такого колоссальнаго числа существующихъ соединеній углерода.

Углеродную цѣпь, какъ она является въ дипропилѣ, называютъ *нормальной*. Въ противоположность ей бываетъ *развѣтвленная* цѣпь, примѣромъ которой служитъ диизопропилъ. Такимъ образомъ въ нормальныхъ цѣпяхъ каждый атомъ углерода самое большее связанъ непосредственно только съ двумя другими; въ развѣтвленныхъ встрѣчаются атомы углерода, которые непосредственно связаны съ тремя или четырьмя. Соединенія съ нормальными цѣпями отмѣчаютъ обыкновенно малымъ *n*, которое ставится впереди названія, соединенія же съ развѣтвленной цѣпью обозначаются, какъ изо-или *i*-соединенія.

Здѣсь можно пояснить еще нѣкоторыя другія обозначенія. Если атомъ углерода соединенъ только съ *однимъ* углероднымъ атомомъ, то его называютъ *первичнымъ*, если же онъ связанъ съ *двумя*, то называется *вторичнымъ*, если съ тремя—*третичнымъ* и съ четырьмя—*четверичнымъ*. Для характеристики углеродныхъ атомовъ какой-либо цѣпи ихъ обозначаютъ цифрами, при чемъ одинъ изъ стоящихъ на концѣ получаетъ обозначеніе 1:

$$\begin{matrix} CH_3 . & CH_2 . & CH_2 . & CH_3 . \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{matrix}$$

Чаще же конечный атомъ углерода обозначается ω, связанный съ нимъ—черезъ α, слѣдующій затѣмъ β и т. д.

Законъ парныхъ чиселъ атомовъ. Число водородныхъ атомовъ въ предѣльныхъ углеводородахъ—четное, по общей формулѣ $C_n H_{2n+2}$. Всѣ другія органическія соединенія можно представить себѣ образовавшимися: a) путемъ замѣщенія этихъ атомовъ водорода другими элементами или группами атомовъ, b) затѣмъ черезъ потерю четнаго числа водородныхъ атомовъ или c) въ силу той и другой причины. Отсюда слѣдуетъ, что сумма атомовъ съ нечетной валентностью (водородъ, галоидъ, азотъ, фосфоръ и др.) всегда должна быть четнымъ числомъ. Молекула тѣла, имѣющаго эмпирическій составъ $C_3H_2NO_2$ должна быть, по крайней мѣрѣ, удвоена, потому что сумма $2H + 1\ N$ нечетная.

Число возможныхъ изомеровъ.

41. Четырехзначность углерода и принципъ образованія цѣпей изъ атомовъ углерода позволяютъ не только найти основаніе для существованія извѣстныхъ уже изомеровъ, но и предвидѣть возможность существованія соединеній, еще неизвѣстныхъ. Для соединенія C_4H_{10}, бутана, можно представить какъ строеніе $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_3$, такъ и

$CH_3.\underset{CH_3}{CH}.CH_3$. Другой возможности здѣсь нѣтъ. Для пентана можно составить три структурныя формулы:

$$1)\ CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3; \qquad 2)\ CH_3.CH_2.CH{<}{CH_3 \atop CH_3};$$

$$3)\ {CH_3 \atop CH_3}{>}C{<}{CH_3 \atop CH_3}.$$

Для гексана слѣдующія пять:

$$1)\ CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3; \qquad 2)\ CH_3.CH_2.CH_2CH{<}{CH_3 \atop CH_3};$$

$$3)\ CH_3.CH_2.\underset{CH_3}{CH}.CH_2.CH_3; \qquad 4)\ CH_3\underset{CH_3}{CH}\underset{H_3C}{CH}CH_3;$$

$$5)\ CH_3.CH_2.C{\begin{matrix} -CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH_3 \end{matrix}}$$

Напрасно было бы пытаться, придерживаясь вышеуказанныхъ принциповъ, отыскивать еще другія структурныя формулы, кромѣ приведенныхъ.

Если удается, дѣйствительно, получить как разъ такое число изомеровъ, которое можно предсказать указаннымъ путемъ, затѣмъ, если не удается приготовить изомеровъ больше, чѣмъ даетъ теорія и если, наконецъ, для существующихъ изомеровъ на основаніи ихъ синтеза или ихъ превращеній приходится признать формулы, которыя согласны и съ теоріей, то это безъ сомнѣнія, является сильнымъ подтвержденіемъ правильности исходныхъ принциповъ.

Въ самомъ дѣлѣ, все это констатировано въ многочисленныхъ случаяхъ.

Обратно, въ этомъ же лежитъ важное вспомогательное средство для опредѣленія структуры соединеній; дѣло въ томъ, что если построить для какого-либо соединенія структурныя формулы, возможныя на основаніи вышеуказанныхъ принциповъ, то одна изъ нихъ должна будетъ выражать структуру тѣла.

Однако въ очень многихъ случаяхъ число фактически приготовленныхъ изомеровъ гораздо меньше числа возможныхъ. Причина лежитъ въ томъ, что число возможныхъ изомеровъ весьма быстро возрастаетъ съ числомъ углеродныхъ атомовъ соединенія. Такъ вычислено, что для C_7H_{16} возможно 9 изомеровъ, для C_8H_{18}—18, для C_9H_{20}—35, для $C_{10}H_{22}$—72, для $C_{11}H_{24}$—159, для $C_{12}H_{26}$—355, для $C_{13}H_{28}$—802 и т. д. Химики не стремились приготовить, напримѣръ, всѣ 802 изомера формулы $C_{13}H_{28}$, такъ какъ приходилось разрѣшать другія болѣе важные вопросы. Однако въ принципѣ не возникало сомнѣнія въ возможности получить всѣ эти изомеры, такъ какъ методы синтезированія ихъ извѣстны, какъ мы выше видѣли, а потому при опы-

тахъ нельзя ожидать принципіальныхъ затрудненій, но возможное дѣло,—могутъ встрѣтиться затрудненія эксперементальныя.

Физическія свойства изомерныхъ соединеній.

42. Изъ числа различныхъ изомеровъ нормальное соединеніе имѣетъ самую высокую точку кипѣнія. Это правило соблюдается вообще и въ другихъ гомологическихъ рядахъ:

Примѣръ: Нормальной гексанъ кипитъ при 69°, а точки кипѣнія различныхъ изомеровъ:

Метил-диэтил-метана	$(C_2H_5)_2.CH.CH_3$	точка кипѣнія	64°
Этил-изобутила	$C_2H_5.CH_2.CH(CH_3)_2$	„ „	62°
Ди-изопропила	$(CH_3)_2.CH.CH.(CH_3)_2$	„ „	58°
Триметил-этил-метана	$(CH_3)_3.C(C_2H_5)$	„ „	46°

Алкоголи, $C_nH_{2n+2}O$.

Способы образованія и структура.

43. Члены этого гомологическаго ряда могутъ получаться дѣйствіемъ гидрата окиси серебра на галоидныя производныя углеводородовъ:

$$C_nH_{2n+1}J+AgOH=C_nH_{2n+2}O+AgJ.$$

Для этой цѣли большей частью *іодистое* соединеніе смѣшиваютъ съ влажной окисью серебра; извѣстно, что при этомъ растворенная въ водѣ часть $AgOH$ реагируетъ, какъ гидратъ окиси серебра. Образованіе алкоголей изъ іодистыхъ соединеній происходитъ также при нагрѣваніи ихъ до 100° съ большимъ количествомъ воды:

$$C_2H_5J+H_2O=\underset{\text{алкоголь}}{C_2H_6O}+HJ.$$

Если на какой-нибудь алкоголь $C_nH_{2n+2}O$ реагировать натріемъ, то изъ граммъ-молекулы алкоголя выдѣляется одинъ пай водорода, при чемъ одновременно образуется соединеніе $C_nH_{2n+1}NaO$, называемое алкоголятомъ натрія, который отъ воды разлагается на $NaOH$ и спиртъ. Слѣдовательно, натрій замѣщаетъ одинъ пай водорода въ алкоголѣ.

Ни натрій, ни другой какой металлъ неспособенъ замѣщать болѣе одного атома H; если даже прибавить избытокъ натрія, то онъ остается нетронутымъ. Такимъ образомъ, изъ всѣхъ водородныхъ атомовъ алкоголя только одинъ обладаетъ свойствомъ замѣщаться натріемъ.

Если какой-нибудь алкоголь обработать треххлористымъ или пятихлористымъ фосфоромъ, то получается хлористое производное:

$$3C_nH_{2n+2}O+PCl_3=3C_nH_{2n+1}Cl+H_3PO_3.$$

На основаніи этихъ фактовъ мы попытаемся вывести структуру алкоголей. Гидратъ окиси серебра можетъ имѣть структуру $Ag-O-H$; двузначный кислородъ связанъ съ одноозначными атомами серебра и водорода. При взаимодѣйствіи гидрата окиси серебра и іодистаго производнаго теченіе реакціи можно представлять себѣ такимъ образомъ, что съ одной стороны освобождается іодъ отъ группы $C_n H_{2n+1}$, съ другой стороны — серебро отъ группы OH, гидроксила. Группа $C_n H_{2n+1}$ и гидроксилъ имѣютъ возможность соединиться другъ съ другомъ на счетъ двухъ освобождающихся единицъ сродства:

$$C_n H_{2n+1} \left|\boxed{J + Ag}\right| OH \longrightarrow C_n H_{2n+1} - OH.$$

Въ силу такого способа образованія алкоголи содержатъ гидроксильную группу. Два другія вышеуказанныя свойства подтверждаютъ это. Если структура алкоголей выражается формулой $C_n H_{2n+1} OH$, то понятно, что всѣ встрѣчающіеся въ нихъ водороды непосредственно связаны съ углеродомъ, за исключеніемъ одного, который занимаетъ совершенно особенное положеніе въ молекулѣ, именно, связанъ съ кислородомъ; а кислородъ съ своей стороны второй единицей сродства связанъ съ углеродомъ. Вполнѣ естественно допустить, что рука объ руку съ особеннымъ положеніемъ одного водорода возникаетъ также и особенное свойство, именно то, что, какъ единственный среди всѣхъ другихъ водородовъ, онъ способенъ замѣщаться щелочными металлами Кромѣ того, изъ другого соединенія, безусловно содержащаго въ себѣ гидроксильную группу, при дѣйствіи натрія также освобождается водородъ; это соединеніе есть вода, для которой нѣтъ другой возможной структуры, кромѣ $H-O-H$.

Вполнѣ согласуется съ допущеніемъ гидроксильной группы также и то, что при дѣйствіи хлористаго фосфора спирты обратно переходятъ въ хлористыя соединенія. На основаніи эмпирическихъ формулъ $C_n H_{2n+2} O$ и $C_n H_{2n+1} Cl$ можно уже замѣтить, что галоидъ вступаетъ на мѣсто OH. Можно представить себѣ, что при этомъ процессѣ гидроксильныя группы 3 молекулъ алкоголя обмѣниваются на атомы хлора хлористаго фосфора:

$$3(C_n H_{2n+1} . OH) + Cl_3 P.$$

Если мы попытаемся построить структурныя формулы, возможныя для соединеній $C_n H_{2n+2} O$, то относительно формы связи кислорода приходимъ лишь къ двумъ различнымъ возможностямъ; напримѣръ, для соединенія C_2H_6O: 1) $CH_3.CH_2.OH$; 2) $CH_3.O.CH_3$. Легко понять, что вторая не можетъ быть формулой алкоголя. Дѣло въ томъ, что въ ней всѣ водороды равноцѣнны, такъ что она не давала бы никакого представленія объ одномъ важномъ свойствѣ алкоголей. Точно также непонятно, какъ можно было бы согласовать съ этой формулой дѣйствіе гидрата окиси серебра на іодистыя соединенія или дѣйствіе PCl_3 на алкоголь. Напротивъ того, формула 1 вполнѣ объясняетъ всѣ указанныя отношенія.

Въ предыдущемъ мы выводили структуру алкоголей изъ ихъ свойствъ. *Обратно: структурныя формулы даютъ представленіе о всѣхъ химическихъ свойствахъ соединеній.* Онѣ являются краткимъ выраженіемъ свойствъ. На основаніи этого можно оцѣнивать значеніе этихъ формулъ. Дѣло въ томъ, что если, благодаря изученію нѣкоторыхъ свойствъ соединенія, явилась возможность построить для него структурную формулу, то по ней можно вывести его другія свойства. Въ безчисленныхъ случаяхъ выведенныя такимъ путемъ свойства подтвердились наблюденіемъ.

Номенклатура и изомерія.

44. Алкоголи разсматриваемаго гомологическаго ряда называются по имѣющимся въ нихъ группамъ: метиловый, этиловый, пропиловый и т. д. алкоголь.

Изомерія здѣсь можетъ осуществляться тремя путями: 1) развѣтвленіемъ углеродныхъ цѣпей; 2) положеніемъ гидроксила; 3) причинами, указанными подъ 1 и 2 вмѣстѣ. Это видно изъ слѣдующаго сопоставленія изомерныхъ алкоголей C_3 до C_5.

Названіе.	Формула.	Точка кипѣнія.	Удѣльн. вѣсъ при 20° (d_4^{20}).
Пропиловые алкоголи, C_3H_8O.			
1. Нормальный	$CH_3.CH_2.CH_2OH$	97°	0.804
2. Изо	$CH_3.CHOH.CH_3$	81	0.789
Бутиловые алкоголи, $C_4H_{10}O$.			
1. Нормальный первичный	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	117	0.810
2. Нормальный вторичный	$CH_3CH_2CHOH.CH_3$	100	—
3. Изо	$(CH_3)_2.CH.CH_2OH$	107	0.806
4. Триметилкарбинолъ	$(CH_3)_3.C.OH$	83	0.786
Амиловые алкоголи, $C_5H_{12}O$.			
1. Нормальный первичный	$CH_3(CH_2)_3.CH_2OH$	138	0.815
2. Изобутилкарбинолъ	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$	131	0.810
3. Вторичный бутилкарбинолъ	$CH_3.CH(C_2H_5)\ CH_2OH$	128	—
4. Метилпропилкарбинолъ	$CH_3(CH_2)_2.CHOH.CH_3$	119	—
5. Метилизопропилкарбинолъ	$(CH_3)_2.CH.CHOH.CH_3$	112.5	—
6. Диэтилкарбинолъ	$C_2H_5.CHOH.C_2H_5$	117	—
7. Диметилэтилкарбинолъ	$(CH_3)_2.C(OH).C_2H_5$	102	—
8. Третичный бутилкарбинолъ	$(CH_3)_3.C.CH_2OH$	112	—

Названія, оканчивающіяся на „карбинолъ", происходятъ отъ того, что всѣ алкоголи можно разсматривать, какъ метиловый алкоголь (карбинолъ), въ которомъ атомы водорода, кромѣ гидроксильнаго замѣщены различными группами.

Такъ, изобутиловый алкоголь можно было бы назвать также *изопропилкарбинолъ*, вторичный бутиловый алкоголь — *метилэтилкарбинолъ*, *нормальный бутиловый—н-пропилкарбинолъ*.

Какъ видно изъ вышеприведенныхъ примѣровъ, *первичными* называютъ такіе алкоголи, у которыхъ гидроксильная группа связана съ первичнымъ C(40); *вторичными* и *третичными* такіе, у которыхъ гидроксилъ связанъ съ вторичнымъ, соотвѣтственно, третичнымъ углеродомъ. Вообще, соединенія называются первичными, вторичными или третичными, смотря по тому, можно ли ихъ произвести замѣщеніемъ водорода первичнаго, вторичнаго или третичнаго углерода.

Слѣдовательно, первичные алкоголи выражаются общей формулой:

$$C_nH_{2n+1} - CH_2.HO$$

вторичные:

$$C_nH_{2n+1} - CHOH - C_mH_{2m+1}$$

и третичные

$$\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \\ C_pH_{2p+1} \end{matrix}\right\rangle C - OH.$$

Общія свойства алкоголей.

45. Нѣкоторыя изъ физическихъ свойствъ алкоголей видны изъ нижеслѣдующей таблицы, въ которой взяты только нормальныя первичныя соединенія:

Названіе.	Формула.	Удѣльный вѣсъ $d^0/_0$.	Точка кипѣнія.	Разность точекъ кипѣнія.
Метиловый алкоголь. . . .	CH_3OH	0.812	66°	
				12°
Этиловый алкоголь	C_2H_5OH	0.806	78	
				18.5
Пропиловый алкоголь. . .	C_3H_7OH	0.817	96.5	
				20.2
Бутиловый алкоголь . . .	C_4H_9OH	0.823	116.7	
				20.3
Амиловый алкоголь. . . .	$C_5H_{11}OH$	0.829	137	
				20
Гексиловый алкоголь . . .	$C_6H_{13}OH$	0.833	157	
				18
Гептиловый алкоголь . . .	$C_7H_{15}OH$	0.836	175	
				19.5
Октиловый алкоголь. . . .	$C_8H_{17}OH$	0.839	194.5	
				18.5
Нониловый алкоголь. . . .	$C_9H_{19}OH$	0.842	213	

Увеличеніе молекулы на CH_2 обусловливаетъ здѣсь почти постоянное повышеніе точекъ кипѣнія (36). Только у первыхъ членовъ ряда размѣръ повышенія оказывается нѣсколько меньше.

Какъ видно, и здѣсь (какъ у углеводородовъ, [42]) нормальныя соединенія имѣютъ самую высшую точку кипѣнія.

Низшіе алкоголи $C_1 - C_4$ представляютъ собой подвижныя жидкости, средніе $C_5 - C_{11}$ болѣе маслянистыя, высшіе—при обыкновенной температурѣ—тверды; всѣ они безцвѣтны, по крайней мѣрѣ, въ тонкихъ слояхъ. Въ толстыхъ слояхъ обнаруживаютъ желтоватую

окраску и притомъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше они содержатъ углерода. Первые члены $C_1 - C_3$ во всякихъ отношеніяхъ смѣшиваются съ водою. У высшихъ членовъ растворимость въ водѣ быстро уменьшается съ возрастаніемъ числа углеродныхъ атомовъ.

Низшіе члены имѣютъ запахъ, напоминающій винный спиртъ, средніе—непріятный запахъ, высшіе—не имѣютъ запаха.

Удѣл. вѣсъ у всѣхъ меньше единицы.

Метиловый алкоголь, $CH_3.OH$.

46. Это соединеніе, называемое также древеснымъ спиртомъ, добывается въ большихъ количествахъ сухой перегонкой дерева въ четырехугольныхъ желѣзныхъ ретортахъ при возможно медленномъ нагрѣваніи или лучше обработкой дерева горячимъ генераторнымъ газомъ [1]) (смѣсь CO и N_2). Продукты *перегонки* состоятъ изъ газовъ, водянистой жидкости и дегти. Водянистая жидкость (сырой древесный спиртъ) содержитъ метиловый алкоголь, а кромѣ того еще много другихъ веществъ, и въ томъ числѣ уксусную кислоту и ацетонъ. Уксусная кислота удаляется обработкой погона известью; метиловый алкоголь получается въ чистомъ видѣ фракціонированной дестилляціей и другими методами.

Онъ находитъ техническое примѣненіе при приготовленіи анилиновыхъ красокъ, формалина, для денатурированія (**48**) виннаго спирта и т. д.

Метиловый алкоголь горитъ блѣдносинимъ пламенемъ и смѣшивается съ водой во всѣхъ пропорціяхъ; при этомъ смѣшиваніи происходитъ сжатіе и выдѣленіе тепла. Физич. свойства см. **45**. Точка плавленія —93.9°.

Этиловый алкоголь, $C_2H_5.OH$.

Этиловый алкоголь представляетъ собой обыкновенный продажный спиртъ (*Spiritus vini, винный спиртъ*), который готовится въ большихъ количествахъ. Приготовленіе основывается на томъ, что глюкоза, видъ сахара съ формулой $C_6H_{12}O_6$ расщепляется на углекислоту и спиртъ подъ вліяніемъ дрожжевыхъ грибовъ (Saccharomycetes) (см. **222**):

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O.$$

По этому уравненію превращается около 95% глюкозы. Въ качествѣ побочныхъ продуктовъ образуются различные высшіе алкоголи того же самаго ряда, именно *амиловые алкоголи* $C_5H_{11}.OH$, затѣмъ нѣкоторое количество *глицерина*, *янтарной кислоты* и т. д.

Для техническаго полученія алкоголя исходнымъ матеріаломъ берутъ не глюкозу (это было бы невыгодно), но какой-нибудь матеріалъ, богатый крахмаломъ ($C_6H_{10}O_5$), напримѣръ, картофель или зрѣлыя хлѣбныя сѣмена и др.; крахмалъ подъ вліяніемъ *энзимы* (неоргани-

---

[1]) Онъ получается при пропусканіи воздуха черезъ раскаленный уголь.

зованнаго фермента, 222) переводится въ мальтозу, которая, поглощая 1 частицу воды, переходитъ въ 2 частицы глюкозы:

$$\underset{\text{мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{глюкоза}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Энзима, съ помощью которой въ техникѣ производится осахариванiе, превращенiе крахмала, носитъ названiе *дiастаза*; онъ заключается, напримѣръ, въ проросшемъ ячменѣ. Операцiя, съ помощью которой крахмалъ превращается въ мальтозу называется „Maischen". Она производится съ картофелемъ слѣдующимъ образомъ: дѣйствiемъ перегрѣтаго пара въ 140—150° картофель перерабатывается въ жидкую однородную кашу. Къ ней прибавляютъ пророслаго ячменя. При температурѣ 60—62° превращенiе въ мальтозу можетъ закончиться уже въ теченiе 20 минутъ.

Къ полученному раствору мальтозы прибавляютъ затѣмъ дрожжей и броженiе ведутъ при температурѣ ниже 33°.

Для отдѣленiя образовавшагося алкоголя отъ остальныхъ веществъ, пользуются дестилляцiей, которая съ помощью такъ наз. *колонныхъ аппаратовъ* (рис. 24) даетъ прямо 90% алкоголь, хотя концентрацiя алкоголя въ перебродившей жидкости не превосходитъ 18%. Жидкая масса, остающаяся въ перегонномъ аппаратѣ, носитъ названiе *барды* и идетъ на кормъ скоту; она содержитъ между прочимъ почти всѣ бѣлковыя вещества, находившiяся въ исходномъ матерiалѣ.

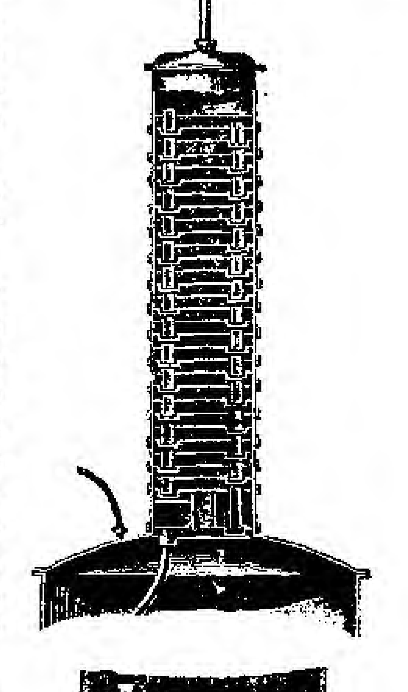


Рис. 24. Колонный аппаратъ.

Полученный „сырой спиртъ" снова подвергается тщательному фракцiонированiю (ректификацiя), благодаря чему получаютъ алкоголь въ 96 объемныхъ процентовъ. Выше кипящiя фракцiи образуютъ маслянистую, непрiятнаго запаха жидкость, называемую *сивушнымъ масломъ*; оно состоитъ главнымъ образомъ изъ амиловыхъ алкоголей и другихъ высшихъ гомологовъ.

Спиртные напитки дѣлятся на двѣ главныя группы: именно, дестиллированные и недестиллированные; къ числу первыхъ принадлежитъ *водка* (спирта 40—50%), Genèvre (можжевеловая водка), коньякъ (получаемый дестилляцiей вина) и т. д.; къ числу послѣднихъ—пиво (3—4% алкоголя), вино (8.5—10% алкоголя), мадера (до 21% алкоголя) и т. д.

48. Продажный алкоголь (спиртъ, винный спиртъ) всегда содержитъ въ себѣ воду; чтобы приготовить изъ него безводный или *абсолютный алкоголь*, къ крѣпкому спирту прибавляютъ куски негашеной

извести въ такомъ количествѣ, чтобы они поднимались надъ жидкостью, и оставляютъ стоять въ теченіе двухъ дней или нагрѣваютъ нѣсколько часовъ съ обратнымъ холодильникомъ. Послѣ этого спиртъ отгоняютъ. Легче и притомъ съ значительно меньшей потерей удается приготовленіе абсолютнаго алкоголя, если крѣпкій спиртъ нагрѣвать въ закрытомъ котлѣ часа два съ небольшимъ количествомъ извести.

Когда хотятъ повысить концентрацію разведеннаго спирта, то сначала концентрируютъ отгонкой на водяной банѣ. То же самое можно произвести также прибавленіемъ сухого поташа до насыщенія. При этомъ жидкость раздѣляется на два слоя, нижній водянистый и верхній спиртовой; содержаніе спирта въ послѣднемъ составляетъ 91.5 вѣсовыхъ процентовъ.

Абсолютный алкоголь представляетъ собой подвижную, безцвѣтную жидкость съ своеобразнымъ запахомъ. Точка кипѣнія 78°, затвердѣваетъ при —111.8°, горитъ блѣдносинимъ несвѣтящимся пламенемъ; очень гигроскопиченъ и смѣшивается съ водой во всѣхъ отношеніяхъ; при этомъ происходитъ сжатіе и повышеніе температуры. Maximum сжатія наблюдается при смѣшиваніи 52 объемовъ спирта съ 48 об. воды. Въ такомъ случаѣ общій объемъ при 20° составляетъ вмѣсто 100 только 96.3.

Дѣйствительно ли алкоголь совершенно не содержитъ воды, это можно установить черезъ опредѣленіе удѣльнаго вѣса, физической константы, которая у жидкостей примѣняется вообще, какъ признакъ чистоты. Относительно легко производимыхъ и очень чувствительныхъ методовъ открытія слѣдовъ воды въ алкоголѣ, см. 74.

Большой интересъ, который представляетъ для промышленности и государства опредѣленіе содержанія алкоголя въ спиртоводныхъ смѣсяхъ, далъ поводъ различнымъ ученымъ, между прочимъ Баумгауеру и Менделѣеву, заняться выработкой таблицъ, въ которыхъ даны удѣльные вѣса воднаго спирта отъ 0—100%, съ повышеніемъ на 1% и для температуръ отъ 0—30° съ повышеніемъ на 1°. Такимъ образомъ, опредѣливши температуру и удѣльный вѣсъ какой-нибудь такой смѣси, сразу можно отыскать по таблицѣ содержаніе алкоголя. Уд. вѣсъ большей частью опредѣляется чувствительнымъ ареометромъ.

Въ торговлѣ и техникѣ содержаніе алкоголя большей частью выражается въ *объемныхъ процентахъ*, т.-е. указывается число литровъ абсолютнаго алкоголя, содержащихся въ 100 литрахъ воднаго. Для научныхъ цѣлей указываютъ чаще *вѣсовые проценты*, т.-е. число граммовъ абсолютнаго алкоголя, содержащихся въ 100 граммахъ воднаго спирта. Эти числа неодинаковы, потому что при смѣшиваніи воды съ алкоголемъ происходитъ сжатіе. Поэтому и вѣсовые проценты оказываются меньше объемныхъ при томъ же самомъ содержаніи.

Наибольшее количество алкоголя потребляется, какъ напитокъ. Вредное дѣйствіе спирта зависитъ отъ степени его чистоты; особенно вредное дѣйствіе оказываетъ часто присутствующее сивушное масло. Въ промышленности алкоголь примѣняется для приготовленія лаковъ и политуръ, красокъ, для приготовленія фармацевтическихъ препаратовъ (хлороформа, хлораля, іодоформа) и т. д., затѣмъ онъ употреб-

ляется для консервированія анатомическихъ препаратовъ. Алкоголь является превосходнымъ растворителемъ для многочисленныхъ органическихъ соединеній, вслѣдствіе чего онъ находитъ широкое примѣненіе въ лабораторіи. Алкоголь, не предназначаемый для внутренняго употребленія, дѣлаютъ непригоднымъ для питья (*денатурирують*), въ такомъ случаѣ онъ можетъ примѣняться безъ акциза.

Для денатурированія въ Германіи предписывается прибавленіе древеснаго спирта и пиридина; впрочемъ для техническихъ цѣлей допускаются спеціальныя денатурирующія средства.

Реакціей на этиловый алкоголь можетъ служить образованіе іодоформа, который получается отъ прибавленія къ алкоголю іода и ѣдкаго кали (152).

Пропиловые алкоголи, C_3H_8O.

49. Существуетъ два пропиловыхъ алкоголя; одинъ, нормальный, кипитъ при 97° и имѣетъ удѣл. вѣсъ 0.804; другой имѣетъ точку кипѣнія 81° и уд. вѣсъ 0.789. Согласно установленнымъ принципамъ возможны также только два изомера, именно:

$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	$CH_3.CH(OH).CH_3$
n—пропиловый алк.	изопропиловый алк.

Теперь возникаетъ вопросъ, какую структуру нужно признать для выше кипящаго и какую для ниже кипящаго. Отвѣтъ на это даетъ результатъ окисленія. Изъ обоихъ алкоголей окисленіемъ получаются соединенія одного состава C_3H_6O, но не тождественныя; дѣло въ томъ, что при дальнѣйшемъ окисленіи, соединеніе C_3H_6O (пропіоновый альдегидъ) изъ вышекипящаго алкоголя даетъ кислоту $C_3H_6O_2$, называемую пропіоновой кислотой, между тѣмъ изъ другого тѣла C_3H_6O (ацетонъ) образуется углекислота и уксусная кислота:

C_3H_8O (пропиловый алк., т. к. 97°) $\longrightarrow C_3H_6O$ (пропіоновый альдегидъ)

$\longrightarrow C_3H_6O_2$ пропіоновая кислота.

C_3H_8O (пропиловый алк., т. к. 81°) $\longrightarrow C_3H_6O$ (ацетонъ)

$\longrightarrow CO_2 + C_2H_4O_2$ уксусная кислота.

Пропіоновая кислота имѣетъ структуру $CH_3.CH_2.CO.OH$; структура ацетона — $CH_3.CO.CH_3$; это будетъ доказано позднѣе. Понятно, что только формула нормальнаго алкоголя допускаетъ образованіе соединенія съ структурой пропіоновой кислоты. Дѣло въ томъ, что это образованіе можно свести къ замѣщенію двухъ водородовъ въ пропиловомъ алкоголѣ однимъ кислородомъ, что можетъ приводить къ соединенію со структурой пропіоновой кислоты только у *n*-пропиловаго алкоголя. Съ другой стороны, удаленіе двухъ водородовъ изъ C_3H_8O только при структурной формулѣ изопропиловаго алкоголя можетъ привести къ тѣлу съ структурой ацетона. Слѣдовательно, выше кипящій алкоголь долженъ имѣть нормальную структуру, а ниже кипящій долженъ быть изопропиловымъ алкоголемъ.

Путемъ указаннаго окисленія можно вообще различать первичные и вторичные алкоголи. Дѣло въ томъ, что по приведенной (**44**) общей формулѣ во всѣхъ первичныхъ алкоголяхъ имѣется группа — CH_2OH, которая, благодаря окисленію, можетъ переходить въ характерную для кислотъ группу — $C\lessgtr^{O}_{OH}$ (карбоксильная группа), тогда какъ во всѣхъ вторичныхъ алкоголяхъ имѣется группа —$C\lessgtr^{H}_{OH}$, которая, отщепляя два водорода, даетъ группу —$\underset{\overset{\|}{O}}{C}$—, характерную для кетоновъ (гомологи ацетона).

Итакъ, первичные алкоголи даютъ при окисленіи кислоту съ тѣмъ же числомъ углеродовъ, а вторичные—кетонъ съ тѣмъ же числомъ углеродовъ.

Вмѣстѣ съ тѣмъ на основаніи изложеннаго видно еще нѣчто другое. При переходѣ нормальнаго пропиловаго алкоголя въ пропіоновую кислоту, а также при образованіи ацетона изъ изопропиловаго процессъ окисленія направлялся на одинъ и тотъ же углеродный атомъ, который уже былъ связанъ съ кислородомъ. Это имѣетъ мѣсто всегда; можно принять, какъ общее правило: *Если какое-либо органическое соединеніе подвергается окисленію, то окисленіе направляется на то мѣсто молекулы, въ которомъ уже находится кислородъ*; или, иначе говоря, *гдѣ окисленіе уже началось.*

Нормальный пропиловый алкоголь можно отфракціонировать изъ сивушнаго масла. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ запахомъ и во всѣхъ пропорціяхъ смѣшивается съ водой; изопропиловый алкоголь также — жидкость, но въ сивушномъ маслѣ не встрѣчается. Онъ можетъ быть полученъ возстановленіемъ ацетона.

Бутиловые алкоголи, $C_4H_{10}O$.

50. Извѣстно четыре бутиловыхъ алкоголя; т.-е. столько, сколько возможно по структурной теоріи. Возможныя структурныя формулы были уже указаны раньше (**44**). Посмотримъ здѣсь еще разъ, выражаютъ ли онѣ фактически свойства четырехъ изомеровъ. Два изъ этихъ алкоголей, именно съ точками кипѣнія 117° и 107°, могутъ окисляться въ кислоты съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода. Слѣдовательно, они должны имѣть структуру 1 и 3, такъ какъ въ обоихъ встрѣчается группа CH_2OH. По причинамъ, излагаемымъ ниже, алкоголю съ точкой кипѣнія 117° слѣдуетъ приписать нормальное строеніе 1, кипящему 107°—строеніе 3. Третій, кипящій при 100° бутиловый алкоголь окисленіемъ можно перевести въ кетонъ съ такимъ же числомъ углеродовъ; этотъ долженъ быть вторичнымъ, что выражается строеніемъ 2. Наконецъ, четвертый при обыкновенной температурѣ—твердое тѣло, плавится 25.5° и кипитъ при 83°.

„Благодаря тому, что соотвѣтственныя теоретически возможныя структурныя формулы приходится отнести къ тремъ прочимъ изомерамъ, для послѣдняго алкоголя остается только еще четвертая структурная формула, формула третичнаго алкоголя. Такая структурная формула, признанная путемъ исключенія другихъ для алкоголя съ точкой плавленія 25.5°, въ самомъ дѣлѣ даетъ также представленіе о его химическомъ отношеніи. Именно, при окисленіи не получается ни кислота, ни кетонъ съ четырьмя атомами углерода; молекула его при первомъ толчкѣ расщепляется на молекулы съ меньшимъ числомъ углеродовъ. Если принять во вниманіе, что алкоголь долженъ имѣть группу $-CH_2OH$ для того, чтобы онъ могъ дать при окисленіи кислоту съ тѣмъ же

числомъ углеродовъ или группу $C\left\langle\begin{matrix}H\\ \cdot\\ OH\end{matrix}\right.$, чтобы дать кетонъ съ равнымъ числомъ углеродовъ, то ясно, что ни одинъ изъ этихъ двухъ продуктовъ окисленія не можетъ получиться изъ третичнаго алкоголя. Слѣдовательно, если и здѣсь окисленіе направляется, какъ всегда, на тотъ атомъ углерода, который уже связанъ съ кислородомъ, то молекула сразу должна распадаться.

Вышесказанное относится вообще къ третичнымъ алкоголямъ; таким образомъ, въ окисленіи имѣется средство для отличія первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ алкоголей. Это наблюденіе можно формулировать слѣдующимъ образомъ:

Первичный алкоголь даетъ при окисленіи кислоту съ тѣмъ же числомъ углеродовъ; вторичный алкоголь даетъ при окисленіи кетонъ съ столькими же углеродами; у третичнаго алкоголя молекула при окисленіи просто расщепляется съ образованіемъ соединеній съ меньшимъ числомъ C—атомовъ.

Существуетъ еще много другихъ методовъ для отличія первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ алкоголей. Простѣйшій изъ нихъ основанъ на разложеніи алкоголей отъ накаливанія. Первичные алкоголи выдерживаютъ температуру 360° (т. к. антрацена), при которой вторичные расщепляются. Напротивъ того они не испытываютъ еще никакого разложенія при 218° (т. к. нафталина), тогда какъ третичные при этомъ разлагаются.

Слѣдовательно, если хотятъ узнать относительно какого-нибудь алкоголя, является ли онъ первичнымъ, вторичнымъ, или третичнымъ, то для этого стоитъ опредѣлить его плотность пара только при двухъ названныхъ температурахъ; смотря по тому, нормальна или анормальна эта плотность, сразу видно, съ какимъ видомъ алкоголя мы имѣемъ дѣло.

Амиловые алкоголи.

51. Алкоголи съ пятью C—атомами называются *амиловыми*. Они представляютъ собой жидкости съ непріятнымъ сивушнымъ запахомъ. Изобутилкарбинолъ $(CH_3)_2.CH.CH_2CH_2.OH$ является главной составной частью сивушнаго масла (**47**).

У одного изъ этихъ алкоголей, именно, вторичнаго бутилкарбинола наблюдается весьма замѣчательный случай изомеріи. Мы видѣли выше, какое представленіе о расположеніи атомовъ можетъ объяснять

изомерію. При тщательномъ изученіи свойствъ какого-нибудь соединенія возможно установить опредѣленную структурную формулу, исключающую всѣ другія, которыя могли бы быть при данномъ составѣ. Обратно, опредѣленная структурная формула можетъ быть приложима также только къ *одному* соединенію. Дѣло въ томъ, что формула строенія является выраженіемъ вполнѣ опредѣленнаго комплекса свойствъ; если они не одинаковы для двухъ соединеній, то это должно быть видно по ихъ структурнымъ формуламъ.

Однако, извѣстны три различныхъ изомера названнаго карбинола, для которыхъ послѣ тщательнаго изученія пришлось все-таки признать одну и ту же структурную формулу. Эта формула:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ CH_2OH. \end{matrix}$$

Такая формула вытекаетъ между прочимъ изъ того, что алкоголи при окисленіи даютъ кислоту $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ CO.OH, \end{matrix}$ строеніе которой легко опредѣлить путемъ синтеза (166). Три амиловыхъ алкоголя указаннаго строенія имѣютъ, правда, одинаковыя химическія свойства, ихъ физическія константы также почти одинаковы; но относительно одной изъ этихъ послѣднихъ онѣ рѣзко отличаются другъ отъ друга: именно, если прямолинейно поляризованный лучъ свѣта проходитъ черезъ слой этихъ алкоголей, то плоскость, въ которой поляризованъ лучъ свѣта, вращается однимъ изомеромъ влѣво, другимъ—вправо, тогда какъ третій не измѣняетъ ея положенія, *они оптически дѣятельны* (27,2).

Такъ какъ различіе этихъ оптически дѣятельныхъ соединеній здѣсь и въ подобныхъ случаяхъ касается только одной физической константы, а химическія свойства одинаковы, то можно прежде всего поставить вопросъ, не имѣемъ ли мы здѣсь дѣло съ чисто *физическимъ* различіемъ, обусловленнымъ неодинаковымъ расположеніемъ *молекулъ*, какъ это приходится допустить у диморфныхъ тѣлъ и др. Два довода говорятъ противъ этого. Прежде всего то, что различное расположеніе молекулъ мыслимо только у *твердыхъ* тѣлъ, потому что только въ нихъ молекулы могутъ имѣть опредѣленное положеніе относительно другъ друга, между тѣмъ какъ для жидкостей и газовъ допускаютъ, что ихъ молекулы движутся свободно; однако оптическая дѣятельность наблюдается *также* и у жидкостей. Для жидкостей могла бы существовать еще возможность, что въ нихъ движется свободно не самая молекула, а конгломератъ молекулъ съ опредѣленнымъ расположеніемъ. Если бы это было причиной оптической дѣятельности, тогда жидкія оптически дѣятельныя соединенія, будучи переведены въ паръ, при нормальной плотности пара не должны бы вращать поляризованнаго луча свѣта; фактически же это все-таки имѣетъ мѣсто, какъ показали Біо и позднѣе Gernez. Здѣсь не можетъ быть рѣчи о различномъ расположеніи *молекулъ*, такъ какъ въ формѣ пара съ нормальной плотностью каждая молекула движется отдѣльно.

Во-вторыхъ, оптическая дѣятельность сохраняется также у производныхъ оптически дѣятельныхъ веществъ.

Отсюда слѣдуетъ важное заключеніе, что *вращеніе плоскости поляризаціи жидкимъ и растворенньмъ веществомъ должно имѣть свою причину въ строеніи самой молекулы.* Такимъ образомъ, долженъ напрашиваться вопросъ, какою особенностью въ строеніи молекулы обусловливается оптическая дѣятельность? Послѣдующія соображенія разъясняютъ, въ чемъ здѣсь дѣло. *Лѣвовращающій амиловый алкоголь*, строеніе котораго, какъ указано выше,

$$\frac{CH_3}{C_2H_5} > C < \frac{H}{CH_2OH}$$

былъ переведенъ дѣйствіемъ газообразнаго іодистаго водорода въ *іодистый амилъ*, которому, слѣдовательно, принадлежитъ строеніе

$$\frac{CH_3}{C_2H_5} > C < \frac{H}{CH_2J}$$

Это соединеніе оказалось оптически дѣятельнымъ. Если этотъ іодистый амилъ подвергнутъ дѣйствію водорода *in statu nascendi*, то іодъ замѣщается водородомъ и получается *пентанъ*:

$$\frac{CH_3}{C_2H_5} > C < \frac{H}{CH_3}.$$

Это соединеніе—*оптически недѣятельно*. Но іодистый амилъ въ смѣси съ іодистымъ этиломъ при дѣйствіи натрія, даетъ *гептанъ*:

$$\frac{CH_3}{C_2H_5} > C < \frac{H}{CH_2 . C_2H_5},$$

и онъ опять-таки оказался *оптически дѣятельнымъ*.

Если мы теперь посмотримъ, что отличаетъ указанныя три оптически дѣятельныя соединенія отъ оптически недѣятельнаго пентана, то замѣтимъ, что только въ пентанѣ двѣ одинаковыхъ группы (метилы) связаны съ среднимъ углеродомъ, тогда какъ въ остальныхъ соединеніяхъ всѣ четыре группы при среднемъ углеродѣ оказываются различными.

52. Вантъ-Гоффъ нашелъ, *что вообще въ оптически дѣятельныхъ соединеніяхъ находится, по крайней мѣрѣ, одинъ углеродный атомъ, связанный съ четырьмя различными атомами или группами; такой атомъ углерода онъ назвалъ „асимметрическимъ“*.

Выше мы говорили, что существуетъ три амиловыхъ алкоголя съ одинаковой структурной формулой, изъ которыхъ одинъ вращаетъ вправо, другой — влѣво и третій недѣятеленъ. Вообще наблюдается существованіе трехъ такихъ изомеровъ при наличности *одного* асимметрическаго углерода въ молекулѣ; изъ двухъ дѣятельныхъ веществъ одно вращаетъ ровно настолько вправо, насколько другое влѣво. Вантъ-Гоффъ показалъ, что, если составить себѣ опредѣленныя представленія относительно положенія атомовъ въ пространствѣ, то указанное число изомеровъ является необходимымъ слѣдствіемъ суще-

ствованія одного асимметрическаго углероднаго атома въ молекулѣ. Эти представленія таковы:

Тетравалентность углероднаго атома обусловливается четырьмя центрами притяженія, находящимися на его поверхности. Благодаря этому атомъ является способнымъ связываться по четыремъ направленіямъ съ атомами или группами атомовъ. Что касается этихъ направленій, то о нихъ можно дѣлать различныя представленія.

Можно, напримѣръ, допустить, что они лежатъ на нѣкоторой плоскости. Однако, такое допущеніе несостоятельно; чтобы понять это, стоитъ только разсмотрѣть соединеніе CR_2Q_2, гдѣ R и Q какіе угодно, но различные другъ отъ друга атомы или группы атомовъ.

Если четыре направленія единицъ сродства лежатъ въ одной плоскости, то такое соединеніе можно представить слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ Q - C - Q. \\ | \\ R \end{array}$$

Однако, отъ него отличается слѣдующая группировка четырехъ группъ или атомовъ:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ Q - C - R, \\ | \\ Q \end{array}$$

потому что въ первомъ случаѣ одинаковыя группы раздѣлены другъ отъ друга неодинаковыми, между тѣмъ какъ во второмъ случаѣ одинаковыя группы лежатъ рядомъ другъ съ другомъ. Отсюда можно было заключить, что *вообще* для соединенія CR_2Q_2 должны существовать два изомера. Опытъ, однако, показалъ обратное; изъ многихъ сотенъ соединеній этого типа ни одно не встрѣчается въ двухъ изомерахъ. На этомъ основаніи вышеуказанное специальное допущеніе, что всѣ четыре направленія единицъ сродства лежатъ въ одной плоскости, приходится отбросить, какъ противорѣчащее опыту.

53. Самое широкое допущеніе, какое только можно сдѣлать относительно направленія значностей, это такое, что только по два направленія лежатъ въ одной плоскости. Въ этомъ случаѣ направленія единицъ сродства распредѣлены въ пространствѣ такимъ образомъ, что, если углеродный атомъ самъ лежитъ въ центрѣ тетраэдра, то онѣ направлены по угламъ тетраэдра [1]).

---

[1]) Пониманіе послѣдующихъ разсужденій значительно облегчается, если приготовить нѣсколько моделей углеродныхъ атомовъ съ ихъ единицами сродства. Это не составитъ большого затрудненія, если изъ пробки вырѣзать шарикъ. Онъ представляетъ собой углеродный атомъ. Единицы сродства изображаются при помощи не слишкомъ тонкой желѣзной проволоки около 10 сант. длины, концы которой заострены; ее втыкаютъ въ пробковый шарикъ по направленіямъ, какъ показано на рис. 25. Чтобы обозначить связь атомовъ или атомныхъ группъ, на концы желѣзныхъ проволокъ втыкаютъ разноцвѣтные пробковые шарики: различная окраска означаетъ, что группы неодинаковы.

Изслѣдуемъ теперь, согласуется ли это представленіе съ фактами. Если направленія единицъ сродства образуютъ неодинаковые между собой углы, то и здѣсь возможно различное расположеніе для соединенія CR_2Q_2; можно представить себѣ съ одной стороны, что группы R связаны тѣми единицами сродства, которыя образуютъ между собой наименьшій уголъ, съ другой стороны—тѣми единицами, которыя образуютъ наибольшій уголъ. Но возможно лишь *одно* расположеніе для соединеній CR_2Q_2, если направленія единицъ сродства образуютъ другъ съ другомъ одинаковые углы. Такой случай имѣетъ мѣсто, *если представить себѣ углеродный атомъ въ центрѣ правильнаго тетраэдра и единицы сродства направленными къ угламъ тетраэдра* (см. рис. 25). Если въ двухъ моделяхъ атома группамъ R и Q давать различное положеніе, то вращая модели, можно всегда поставить модель въ такое положеніе, что одинаковыя группы совпадаютъ; другими словами, обѣ формы оказываются тождественными.

Допускаемое представленіе о направленіи единицъ сродства, удовлетворяетъ, слѣдовательно, тому требованію, чтобы для соединенія CR_2Q_2 не было изомеровъ. Для соединеній $C.RPSQ$ съ однимъ асимметрическимъ углемъ оно приводитъ къ двумъ изомернымъ формамъ:

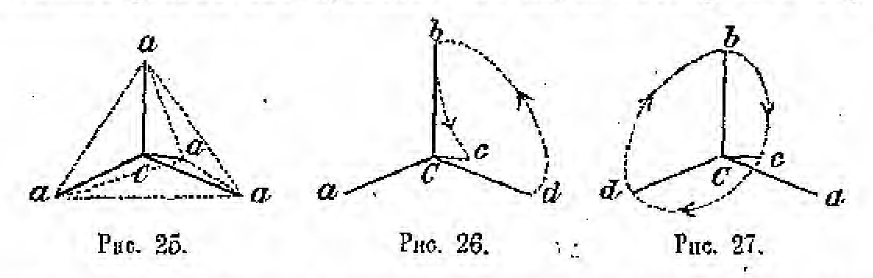


Рис. 25. Рис. 26. Рис. 27.

по рис. 26 и 27 (или еще лучше на модели) выходитъ, что возможны два различныхъ расположенія указанныхъ четырехъ группъ, которыя являются зеркальными изображеніями относительно другъ друга, но ни въ какомъ положеніи не могутъ совпадать другъ съ другомъ. Такого рода фигуры не имѣютъ ни одной плоскости симметріи, отсюда и названіе «асимметрическій углеродный атомъ».

Одинъ изомеръ вращаетъ какъ разъ настолько вправо, насколько другой влѣво. Причину этого теперь легко понять. Дѣло въ томъ, что вращеніе плоскости поляризаціи зависитъ отъ расположенія атомныхъ группъ вокругъ асиммерическаго атома углерода. Если группировка рис. 26 обусловливаетъ правое вращеніе, то противоположное расположеніе (рис. 27) должно производить необходимымъ образомъ одинаковое по величинѣ, но только противоположное по знаку вращеніе. Впрочемъ, выше было сказано, что, если въ молекулѣ имѣется одинъ асимметрическій атомъ углерода, то существуетъ не два, но три изомера, именно, правовращающій, лѣвовращающій и оптически недѣятельный. Однако можно доказать, какъ аналитическимъ, такъ и синтетическимъ путемъ, что послѣдній всегда представляетъ собой смѣсь равныхъ частей право и лѣвовращающаго соединенія; такія вращенія численно одинаковыя, но различныя по своему знаку, взаимно уничтожаются.

Разсмотрѣнная изомерія въ пространствѣ, называемая *пространственной* или *стереоизомеріей*, не можетъ быть выражена обыкновенными структурными формулами, изображаемыми на одной плоскости; отсюда мнимое противорѣчіе, что плоскостная структурная формула можетъ представлять два различныхъ соединенія. Слѣдовательно, несмотря на введеніе теоріи Вантъ-Гоффа о положеніи атомовъ въ пространствѣ, тотъ важный принципъ, что изомерія имѣетъ свою причину въ различномъ расположеніи атомовъ въ молекулѣ, остается неприкосновеннымъ.

Кромѣ вышеприведеннаго объясненія оптической изомеріи можно представить еще два другихъ, которыя, однако, не могутъ быть правильными. Именно, можно допустить, что четыре единицы сродства углероднаго атома не равнозначны. Въ такомъ случаѣ должны были бы существовать изомеры соединенія CX_3Y, чего, однако, никогда не удалось констатировать.

Далѣе, можно было бы сдѣлать предположеніе, что причина явленія— неодинаковое движеніе атомовъ внутри молекулы. Въ такомъ случаѣ изомерія должна бы исчезать при точкѣ абсолютнаго нуля, потому что при этой температурѣ движеніе атомовъ должно прекращаться. Такимъ образомъ пониженіе температуры должно бы производить постепенное ослабленіе въ различіи изомеровъ; однако ни малѣйшаго намека на это мы не находимъ у оптическихъ изомеровъ.

Высшіе алкоголи, $C_nH_{2n+2}O$.

54. Физическія ихъ свойства срав. **45**. Заслуживаютъ упоминанія *цетиловый алкоголь* $C_{16}H_{33}.OH$ изъ спермацета и *мирициловый алкоголь* $C_{30}H_{61}.OH$, выдѣленный изъ воска. Число возможныхъ изомеровъ у этихъ высшихъ соединеній, естественно, очень велико, напротивъ того число извѣстныхъ весьма незначительно. У высшихъ членовъ извѣстны лишь нормально-первичные.

Алкоголяты.

55. Подъ этимъ названіемъ разумѣютъ соединенія, которыя получаются путемъ замѣщенія водорода въ гидроксильной группѣ алкоголей металлами. Наиболѣе извѣстны метилатъ натрія $CH_3.ONa$ и этилатъ $C_2H_5.ONa$, бѣлые порошки, которые могутъ давать кристаллическія соединенія съ соотвѣтствующими алкоголями. Они легко растворяются въ этихъ алкоголяхъ. Употребляются для очень многихъ синтезовъ.

Между тѣмъ какъ прежде думали, что если къ раствору алкоголята въ абсолютномъ алкоголѣ прибавить воды, то послѣдняя сполна потребляется на образованіе $NaOH$ и эквивалентнаго количества алкоголя, изслѣдованіе Lobry de Bruyn показало, что этого ни въ коемъ случаѣ не бываетъ, но наступаетъ состояніе равновѣсія:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + NaOH.$$

Доказательство въ пользу этого см. **62**. Значитъ, алкоголь и гидратъ окиси натрія отчасти также превращаются въ воду и алкоголятъ.

Алкогольный растворъ этилата натрія, обыкновенно получаемый раствореніемъ кусочковъ натрія въ абсолютномъ этиловомъ алкоголѣ, мало по малу

принимаетъ бурую окраску вслѣдствіе процесса окисленія (образованіе альдегида, см. 115), тогда какъ растворъ метилата натрія въ метиловомъ алкоголѣ остается безъ измѣненія. Поэтому послѣдній растворъ заслуживаетъ иногда предпочтенія при синтезахъ.

Галоидныя соединенія, сложные и простые эфиры.

56. Въ неорганической химіи извѣстно много соединеній, содержащихъ гидроксильную группу; это—*основанія*, которыя обнаруживаютъ большое сходство по своимъ свойствамъ. Необходимо это обстоятельство приписать общей составной части, которая въ водныхъ растворахъ присутствуетъ въ видѣ іона.

Водный растворъ алкоголя не проводитъ электрическаго тока, слѣдовательно, алкоголь не распадается на іоны, какъ это вытекаетъ также изъ того, что такой растворъ не показываетъ щелочной реакціи, т.-е. не содержитъ OH-іона. Такимъ образомъ возникаетъ вопросъ, обладаетъ ли вообще алкоголь свойствами основаній?

Отвѣтъ на это долженъ быть утвердительный, такъ какъ алкоголи, подобно основаніямъ, способны реагировать съ кислотами, выдѣляя воду:

$$MOH + HR = MR + HOH.$$

основаніе кислота сл. эфиръ.

Эти соединенія, которыя можно сравнить съ солями неорганической химіи, называются *сложными эфирами* (Ester).

Различію между основаніями и алкоголями соотвѣтствуетъ весьма существенное различіе въ характерѣ образованія солей и эфировъ.

Образованіе солей происходитъ моментально; оно представляетъ собой іонную реакцію, потому что водородъ-іонъ кислоты соединяется съ гидроксиломъ-іономъ основанія:

$$[B^{\cdot} + OH'] + [H^{\cdot} + S'] = [B^{\cdot} + S'] + H_2O.$$

основаніе кислота соль.

Напротивъ того, образованіе эфира протекаетъ крайне медленно, особенно при обыкновенной температурѣ. Здѣсь имѣется реакція между не іонизирующимъ алкоголемъ и кислотой:

$$R.OH + [H^{\cdot} + S'] = B.S + H_2O$$

алкоголь кислота сл. эфиръ.

Вообще оказывается, что іонныя реакціи происходятъ сразу, а молекулярныя медленно.

Многія основанія могутъ отщеплять воду и переходить въ ангидриды или окиси. Такое отношеніе наблюдается также у алкоголей. Благодаря отщепленію молекулы воды изъ двухъ молекулъ алкоголя получаются соединенія $C_n H_{2n+1} - O - C_n H_{2n+1}$, или, если отщепленіе воды происходитъ между неодинаковыми алкоголями, то $C_n H_{2n+1} - O - C_m H_{2m+1}$; образующіяся при этомъ соединенія носятъ названія *простыхъ эфировъ*, а послѣдній типъ—*смѣшанныхъ эфировъ*.

Галоидныя соединенія (галоидные алкилы $R.Gd$)

57, можно разсматривать какъ сложные эфиры галоидоводородныхъ кислотъ, что доказываетъ образованіе ихъ изъ алкоголя и галоидоводорода:

$$C_n H_{2n+1}\overline{OH + H}|X = C_n H_{2n+1}X + H_2 O.$$

Для полученія галоидныхъ алкиловъ съ помощью такой реакціи алкоголь насыщаютъ сухимъ галоидоводородомъ, а затѣмъ нагрѣваютъ въ замкнутыхъ аппаратахъ (запаянныя трубки) или съ обратнымъ холодильникомъ. Вмѣсто этого можно нагрѣвать алкоголь съ сѣрной кислотой и натріевой солью галоидоводородной кислоты:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 + NaBr = C_2H_5Br + NaHSO_4 + H_2O.$$

Относительно двухъ другихъ способовъ образованія галоидныхъ производныхъ, о которыхъ уже упоминалось вскользь (**30**, **43**) можно сообщить еще слѣдующее:

Дѣйствіе галоидныхъ соединеній фосфора на алкоголи. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ эта реакція протекаетъ весьма энергично. Поэтому при приготовленіи іодюровъ и бромюровъ большей частью исходятъ не изъ готоваго PBr_3 или PJ_3, но прямо изъ фосфора и брома или іода. Для приготовленія, напримѣръ, бромистаго этила въ крѣпкій этиловый алкоголь вносятъ краснаго фосфора, который при этомъ не растворяется. Затѣмъ прибавляютъ по каплямъ бромъ и хорошо охлаждаютъ. Каждая капля брома даетъ съ фосфоромъ PBr_3, который дѣйствуетъ на алкоголь съ образованіемъ бромистаго этила:

$$PBr_3 + 3C_2H_5.OH = P(OH)_3 + 3C_2H_5Br.$$

Осторожное прибавленіе брома продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока не внесутъ количество, отвѣчающее уравненію. Оставляютъ стоять нѣсколько часовъ, чтобы реакція прошла по возможности сполна, и такимъ образомъ получаютъ смѣсь, состоящую главнымъ образомъ изъ фосфористой кислоты и бромистаго этила; такъ какъ послѣдній кипитъ при 38.4°, а названная кислота не летуча, то оба вещества можно раздѣлить дестилляціей на водяной банѣ.

¹ Только что было сказано, что продуктъ реакціи *главнымъ образомъ* состоитъ изъ *фосфористой кислоты* и *бромистаго этила*, въ то же время вышеприведенное уравненіе позволяетъ предполагать, что онъ содержитъ *только* эти два тѣла. Реакціи органической химіи рѣдко протекаютъ количественно; въ громадномъ большинствѣ случаевъ на ряду съ *главной реакціей* имѣется одна или нѣсколько *побочныхъ*. Причину этого нужно искать въ той легкости, съ которой органическія вещества разлагаются и дѣйствуютъ другъ на друга. Во многихъ случаяхъ эти побочныя реакціи обусловливаютъ образованіе аморфныхъ массъ темнаго цвѣта; такое явленіе извѣстно подъ названіемъ *осмоленія* продуктовъ реакціи. Изъ смолистыхъ массъ рѣдко удается выдѣлить какое-нибудь опредѣленное соединеніе. Однако иной разъ можно уловить побочные продукты реакціи. Такой случай мы имѣемъ, напримѣръ, въ разсмотрѣнномъ процессѣ, такъ какъ, помимо бромистаго этила, образуется также этиловый эфиръ фосфористой кислоты:

$$PBr_3 + 3C_2H_5OH = P(O.C_2H_5)_3 + 3HBr.$$

58. *Дѣйствіе галоидовъ на углеводороды.* По этому методу можно получить только хлористыя и бромистыя соединенія, такъ какъ іодъ не дѣйствуетъ на углеводороды. Какъ способъ приготовленія, этотъ методъ примѣняется лишь рѣдко. Дѣло въ томъ, что, тогда какъ по другимъ методамъ галоидныя производныя получаются безъ примѣси сходныхъ веществъ, въ данномъ случаѣ образуются смѣси, иногда очень трудно раздѣляемыя.

Это происходитъ по двумъ причинамъ. Во-первыхъ, при взаимодѣйствіи молекулы $C_n H_{2n+2}$ съ молекулой хлора или брома превращеніе совершается не исключительно по уравненію

$$C_n H_{2n+2} + Cl_2 = C_n H_{2n+1}Cl + HCl,$$

но одновременно образуются соединенія $C_n H_{2n} Cl_2$, $C_n H_{2n-1}Cl_3$ и т. д.; понятно, что въ такомъ случаѣ часть углеводорода остается нетронутой.

Образованіе этихъ высшихъ продуктовъ замѣщенія можно почти совсѣмъ избѣжать, какъ доказалъ Шорлеммеръ, если заставить дѣйствовать галоидъ только на *пары* кипящаго углеводорода.

Во-вторыхъ, галоидъ замѣщаетъ водородъ въ различныхъ мѣстахъ молекулы. Такъ, напримѣръ, при дѣйствіи хлора на *n*-пентанъ образуются одновременно первичный и вторичный хлористый амилъ:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Cl \text{ и } CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3,$$

что можетъ быть доказано полученіемъ изъ этихъ хлористыхъ соединеній алкоголей и окисленіемъ послѣднихъ.

59. Нижеслѣдующая таблица даетъ нѣкоторыя физическія свойства галоидныхъ алкиловъ:

Формула.	Названіе группы.	Хлористый.		Бромистый.		Іодистый.	
		Точка кипѣнія.	Удѣльн. вѣсъ.	Точка кипѣнія	Удѣльн. вѣсъ.	Точка кипѣнія.	Удѣльн. вѣсъ.
CH_3	метил	—23.7°	0.952(0°)	+4.5°	1.732(0°)	+45°	2.293(18°)
C_2H_5	этил	+12.2°	0.918(8°)	38.4°	1.468(13°)	72.8°	1.944(14°)
C_3H_7	*n*-пропил	+46.5°	0.912(0°)	71°	1.383(0°)	102.5°	1.786(0°)
C_4H_9	*n*-перв. бутил	+78°	0.907(0°)	101°	1.305(0°)	130°	1.643(0°)
C_5H_{11}	*n*-перв. амил	107°	0.901(0°)	129°	1.246(0°)	156°	1.543(0°)

Изъ этой таблицы видно, что только *Cl*-соединенія низшихъ членовъ и бромистый метилъ газообразны при обыкновенной температурѣ. Большинство другихъ жидки и высшіе члены тверды. Удѣльный вѣсъ у всѣхъ хлористыхъ алкиловъ вообще меньше единицы и уменьшается съ

возрастаніемъ числа C-атомовъ. Удѣльный вѣсъ бромистыхъ и іодистыхъ низшихъ членовъ значительно больше единицы, но съ возрастаніемъ числа C-атомовъ уменьшается, такъ что высшіе члены этихъ гомологическихъ рядовъ опять легче воды. Въ водѣ всѣ очень мало растворимы, напротивъ того, легко растворяются во многихъ органическихъ жидкостяхъ. Низшіе члены обладаютъ пріятнымъ эфирнымъ запахомъ.

Галоидные алкилы по своему дѣйствію на азотнокислое серебро обнаруживаютъ значительное отличіе отъ галоидныхъ металловъ. Атомы галоида въ послѣднихъ сразу и количественно осаждаются въ формѣ галоиднаго серебра въ спиртовомъ или водномъ растворѣ. Изъ раствора галоидныхъ производныхъ, напротивъ, азотнокислое серебро или совсѣмъ не осаждаетъ галоиднаго серебра или же такое осажденіе наступаетъ лишь постепенно.

Это явленіе, какъ и въ **56**, можно объяснить тѣмъ, что въ первомъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ іонной реакціей, во второмъ—съ молекулярной. Оно доказываетъ, что растворъ галоиднаго производнаго или совершенно не содержитъ галоидъ-іоновъ, или же лишь очень мало.

Галоидныя соединенія могутъ быть переводимы одно въ другое. Напримѣръ, іодистыя соединенія могутъ получаться нагрѣваніемъ хлористыхъ съ KJ, CaJ_2, и т. д. Однако такія превращенія иногда бываютъ неполными. Спеціально *іодистыми* производными часто пользуются для того, чтобы вводить радикалы въ органическія соединенія.

Извѣстны также фтористыя соединенія; они болѣе летучи, чѣмъ соотвѣтствующія хлористыя, и могутъ получаться изъ фтористаго серебра и іодистыхъ соединеній.

Сложные эфиры другихъ минеральныхъ кислотъ.

60. Сложные эфиры извѣстны для очень многихъ минеральныхъ кислотъ. Большинство изъ нихъ не имѣютъ ни особеннаго теоретическаго, ни техническаго значенія. Общіе методы ихъ полученія:

1. Дѣйствіе кислоты на абсолютный алкоголь:

$$C_2H_5\boxed{OH + H}ONO_2 = H_2O + C_2H_5.ONO_2.$$

азотноэтиловый эфиръ.

2. Дѣйствіе галоиднаго соединенія на серебряныя соли:

$$SO_4\boxed{Ag_2 + 2J}C_2H_5 = SO_4(C_2H_5)_2 + 2AgJ.$$

3. Дѣйствіе хлорангидридовъ минеральныхъ кислотъ на алкоголи или алкоголяты:

$$PO\boxed{Cl_3 + 3Na}OC_2H_5 = PO(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$$

хлорокись фосфора средній фосфорноэтиловый эфиръ.

Но важное значеніе имѣютъ *кислые эфиры сѣрной кислоты*; этиловый эфиръ сѣрной кислоты или этилосѣрная кислота (сѣрновинная кислота) $C_2H_5O.SO_3H$ получается смѣшеніемъ алкоголя съ

концентрированной сѣрной кислотой. При этомъ полнаго превращенія не происходитъ, устанавливается равновѣсіе (см. **99.**) и поэтому всегда остается свободная сѣрная кислота, которую нужно отдѣлить отъ эѳира. Раздѣленіе основывается на томъ, что *Ba*-, *Sr*- и *Ca*-соли сѣрновинной кислоты легко растворимы въ водѣ, сѣрнокислыя же соли этихъ металловъ не растворимы. Такимъ образомъ стоитъ, только нейтрализовать углекислымъ баріемъ смѣсь сѣрной кислоты и кислаго эѳира, чтобы получить растворъ баріевой соли кислаго эѳира сѣрной кислоты $\begin{matrix} ba \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>SO_4$, изъ которой, прибавивши по расчету сѣрной кислоты, можно получить свободную этилосѣрную кислоту. При обыкновенной температурѣ она представляетъ собой маслянистую, сильно кислую жидкость, смѣшивающуюся съ водой во всѣхъ пропорціяхъ, и въ водномъ растворѣ, при обыкновенной температурѣ—медленно, при кипяченіи—быстро, распадающуюся на сѣрную кислоту и алкоголь.

Баріевы соли амилосѣрныхъ кислотъ различаются по своей растворимости въ водѣ; поэтому дробной кристаллизаціей онѣ могутъ быть (отчасти) отдѣлены другъ отъ друга. Такимъ образомъ Пастѣру изъ смѣси амиловыхъ алкоголей удалось отдѣлить оптически дѣятельный амиловый алкоголь отъ изобутилкарбинола $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CH_2CH_2OH$, представляющаго главную составную часть сивушнаго масла, эта смѣсь получается фракціонированной перегонкой сивушнаго масла и кипитъ при 130⁰—132⁰.

Соли этилосѣрной кислоты хорошо кристаллизуются; калійная соль иногда находитъ примѣненіе для полученія этильныхъ соединеній. Напримѣръ, очень хорошо можно получать бромистый этилъ сухой перегонкой смѣси бромистаго калія и этилосѣрнокислаго калія:

$$KO.SO_2O\,|\,C_2H_5 + Br\,|\,K = KO.SO_2.OK + C_2H_5Br.$$

сѣрнокислый калій.

Диметилсѣрная кислота $(CH_3)_2SO_4$ получается перегонкой метилсѣрной кислоты въ разрѣженной атмосферѣ:

$$2\ CH_3HSO_4 = (CH_3)_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Онъ представляетъ собой маслянистую жидкость, кипящую при 188⁰; примѣняется иногда въ тѣхъ случаяхъ, когда нужно вводить метильныя группы.

Эѳиры простые.

61. Структура этихъ соединеній, которые изомерны съ алкоголями, выясняется благодаря синтезу Вилльямсона: дѣйствіе алкоголята на галоидное соединеніе.

$$C_nH_{2n+1}.O\,|\,Na + J\,|\,C_mH_{2m+1} = C_nH_{2n+1}.O.C_mH_{2m+1} + NaJ.$$

Этотъ синтезъ является еще дальнѣйшимъ подтвержденіемъ обоснованнаго въ **43** допущенія, что въ алкоголятахъ водородъ гидроксила замѣщенъ металломъ. Потому что, если допустить, что дѣло обстоитъ не такъ, и металлъ замѣщаетъ водородъ, связанный непосредственно съ углеродомъ, тогда метилатъ натрія получилъ бы формулу

$Na-CH_2-OH$, и при взаимодѣйствіи іодистаго этила изъ него получался бы пропиловый алкоголь:

$$C_2H_5\ J + Na\ CH_2.OH,$$

чего въ дѣйствительности не происходитъ. При этомъ получается метил-этиловый эфиръ, который хотя имѣетъ эмпирическую формулу алкоголя, но не его свойства.

Синтезъ Вилльямсона еще удается и въ томъ случаѣ, когда алкоголятъ растворенъ въ разведенномъ спирту (напр., 50%). При такомъ разжиженіи процессъ протекаетъ также въ достаточной мѣрѣ количественно. Поэтому алкоголятъ натрія здѣсь главнымъ образомъ долженъ находиться, какъ таковой, т. е. не превращается отъ воды въ алкоголь и $NaOH$ (ср. 55), потому что въ противномъ случаѣ образованіе эфира не должно было бы происходить.

62. Наиболѣе извѣстное соединеніе гомологическаго ряда эфировъ есть *этиловый эфиръ*, обыкновенно называемый просто эфиромъ. Это соединеніе технически и въ лабораторіи готовится изъ сѣрной кислоты и этиловаго алкоголя. Для этой цѣли нагрѣваютъ смѣсь 5 частей алкоголя (90%), и 9 частей концентрированной кислоты до 130—140°. Перегоняется эфиръ и вода; послѣ того какъ началась дестилляція, черезъ дѣлительную воронку спускаютъ алкоголь въ дестилляціонную колбу, и при томъ съ такой быстротой, чтобы количество жидкости въ ней оставалось почти безъ измѣненія. Въ такомъ случаѣ безпрерывно перегоняется эфиръ; однако, когда прибавлено приблизительно въ шесть разъ больше первоначально смѣшаннаго съ сѣрной кислотой спирта, дестиллятъ начинаетъ обогащаться алкоголемъ, пока въ скоромъ времени совершенно не прекратится образованіе эфира. Объясняется это слѣдующимъ образомъ: первоначально алкоголь и сѣрная кислота даютъ, какъ мы видѣли въ **60**, этилосѣрную кислоту. Если этилосѣрная кислота нагрѣвается съ *водой*, то она омыляется, опять получается кислота и спиртъ:

$$C_2H_5\,\boxed{OSO_3H + H}\,OH = C_2H_5.OH + H_2SO_4.$$

Но если вмѣсто воды на этилосѣрную кислоту дѣйствуетъ *алкоголь*, то получается эфиръ и сѣрная кислота совершенно аналогичнымъ процессомъ:

$$C_2H_5\,\boxed{OSO_3H + H}\,O.C_2H_5 = C_2H_5O.C_2H_5 + H_2SO_4.$$

Слѣдовательно, образованіе эфира основывается на образованіи этилосѣрной кислоты и разложеніи ея на этиловый эфиръ и сѣрную кислоту новымъ количествомъ алкоголя. Такъ какъ при этомъ регенерируется сѣрная кислота, то она снова можетъ давать этилосѣрную кислоту и т. д. Отсюда могло бы слѣдовать, что малое количество сѣрной кислоты можетъ превратить въ эфиръ неограниченное количество алкоголя, между тѣмъ какъ опытъ учитъ, что это не такъ. Это объясняется тѣмъ, что при образованіи этилосѣрной кислоты изъ алкоголя и сѣрной кислоты получается вода:

$$C_2H_5\,\boxed{OH + H}\,SO_4H = C_2H_5SO_4H + H_2O.$$

Вода отчасти перегоняется съ образовавшимся эфиромъ, но нѣкоторая часть остается въ колбѣ и разлагаетъ только что образовавшуюся этилосѣрную кислоту на алкоголь и сѣрную кислоту; когда содержаніе воды въ колбѣ начинаетъ превышать извѣстный предѣлъ, образованіе этилосѣрной кислоты совершенно прекращается, вмѣстѣ съ тѣмъ оканчивается образованіе эфира.

Если вмѣсто *этиловаго* алкоголя приливать въ первоначальную смѣсь какой-нибудь другой, незадолго до начала дестилляціи, то получается смѣшанный эфиръ:

$$C_2H_5\,SO_4H + H\,OC_5H_{11} = C_2H_5.O.C_5H_{11} + H_2SO_4.$$

Это доказываетъ, что образованіе эфира, дѣйствительно, протекаетъ въ двѣ вышеуказанныя фазы [1].

Приготовленный такимъ образомъ сырой эфиръ содержитъ кромѣ воды еще алкоголь и немного SO_2. Его настаиваютъ въ теченіе нѣсколькихъ дней съ негашеной известью, которая связываетъ воду, SO_2, и отчасти алкоголь, а потомъ дестиллируютъ на водяной банѣ въ 55°. Чтобы удалить небольшія количества алкоголя, еще содержащіяся въ эфирѣ послѣ перегонки, взбалтываютъ повторно съ небольшими порціями воды и снова дестиллируютъ для удаленія воды, сначала надъ хлористымъ кальціемъ и въ концѣ-концовъ надъ натріемъ.

63. Диэтиловый эфиръ представляетъ собой безцвѣтную, весьма подвижную жидкость, съ т. к. 35.6°. Точка плавленія —117.6°. Эфиръ легко воспламеняется. Онъ имѣетъ пріятный запахъ; при продолжительномъ вдыханіи вызываетъ безсознательное состояніе, которое, однако, при возвращеніи сознанія не имѣетъ непріятныхъ послѣдствій. Поэтому эфиръ примѣняется въ хирургіи для наркоза. Эфиръ мало растворимъ въ водѣ, при 25° растворяется 1 объемъ въ 11.1 об. воды; обратно вода немного растворяется въ эфирѣ (2 об. % при 12°). Благодаря низкой точкѣ кипѣнія, эфиръ весьма летучъ, и такъ какъ его пары очень горючи (свѣтящееся пламя) и съ воздухомъ даютъ взрывчатую смѣсь, то съ ними нужно обращаться весьма осторожно. При испареніи эфира получается сильное охлажденіе; колба, въ которой находится эфиръ, покрывается снаружи слоемъ льда, если, пропуская въ нее сильный токъ воздуха, усилить испареніе эфира.

Эфиръ—необходимое вещество въ лабораторіи, и употребляется для растворенія и кристаллизаціи многихъ соединеній и для экстракціи водныхъ растворовъ. Примѣняется также въ техникѣ.

64. *Гомологи. Диметиловый эфиръ*, $CH_3.O.CH_3$, который можетъ быть полученъ тѣмъ же самымъ способомъ, какъ и обыкновенный эфиръ, представляетъ собой газъ (сжижается ниже —20°). Слѣдующіе гомологи—жидки, самые высшіе—твердыя тѣла, кристаллическія, всѣ имѣютъ удѣльный вѣсъ между 0.7 и 0.8.

---

[1]) Страннымъ образомъ ни въ этой книгѣ, ни въ другихъ извѣстныхъ руководствахъ органической химіи совсѣмъ не указывается на каталитическій характеръ реакціи образованія эфира; еще въ 1834 году Митчерлихъ „въ качествѣ результата своей классической работы объ образованіи эфира, высказалъ положеніе, что распаденіе спирта на эфиръ и воду подъ вліяніемъ сѣрной кислоты не обусловливается ни водоотнимающимъ дѣйствіемъ кислоты, ни повышенной температурой, ни, наконецъ, образованіемъ сѣрновинной кислоты". См. В. Оствальдъ, Катализъ, стр. 7, Москва 1903. *Прим. пер.*

Эфиры сравнительно трудно подвергаются химическимъ воздѣйствіямъ. При обыкновенной температурѣ кислоты, щелочи, пятихлористый фосфоръ не реагируютъ на эфиры; натрій не выдѣляетъ изъ нихъ водорода. Но при нагрѣваніи съ галоидоводородными кислотами получаются галоидныя соединенія. Такъ, HJ даетъ уже при обыкновенной температурѣ алкоголь и іодистый алкилъ:

$$C_nH_{2n+1}\,O.C_mH_{2m+1}+H\,J=C_nH_{2n+1}J+C_mH_{2m+1}OH;$$

и при нагрѣваніи воду и іодистые алкилы:

$$C_nH_{2n+1}\,O\,C_mH_{2m+1}+2H\,J=C_nH_{2n+1}J+C_mH_{2m+1}J+H_2O.$$

Сѣрнистыя соединенія.

65. Элементы, стоящіе въ одномъ вертикальномъ ряду періодической системы, обнаруживаютъ, какъ учитъ неорганическая химія, сходство въ типахъ соединеній, что можно свести къ равенству значностей, и кромѣ того къ нѣкоторому соотвѣтствію какъ въ ихъ собственныхъ химическихъ свойствахъ, такъ и въ свойствахъ ихъ соединеній. Опытъ показалъ, что въ свойствахъ органическихъ соединеній, которыя получаются изъ элементовъ какой-нибудь группы, во всѣхъ оттѣнкахъ повторяются аналогіи и различія свойствъ подобныхъ имъ неорганическихъ тѣлъ; мало того, подчасъ онѣ выступаютъ еще ярче. Доказательствомъ въ пользу этого можетъ служить сравненіе кислородныхъ соединеній, до сихъ поръ разсмотрѣнныхъ, съ сѣрнистыми соединеніями сходственнаго строенія.

Алкоголи и простые эфиры можно представлять себѣ, какъ производныя воды, въ которой одинъ или оба водорода замѣщены радикалами. Соотвѣтствующія сѣрнистыя соединенія производятся такимъ же самымъ образомъ отъ сѣроводорода и выражаются формулами:

$$C_nH_{2n+1}.SH \text{ и } C_nH_{2n+1}.\,S.\,C_mH_{2m+1}.$$

Первыя соединенія называются *меркаптанами*, вторыя—*тіоэфирами*.

Аналогія этихъ соединеній съ алкоголями и эфирами прежде всего выясняется на основаніи способа образованія; дѣло въ томъ, что если на галоидное соединеніе, вмѣсто KOH, дѣйствовать KSH, то получается меркаптанъ:

$$C_nH_{2n+1}\,\boxed{X+K}\,SH=C_nH_{2n+1}SH+KX.$$

У меркаптановъ повторяется та особенность алкоголей, что одинъ водородъ въ молекулѣ, въ противоположность всѣмъ остальнымъ, способенъ замѣщаться металломъ. Такимъ образомъ, на основаніи соображеній, сходныхъ съ прежними (**43**) относительно алкоголей, мы должны допустить, что этотъ водородъ связанъ съ сѣрой, такъ какъ онъ отличается отъ всѣхъ остальныхъ, непосредственно связанныхъ съ углеродомъ.

Подобно тому, какъ эфиры образуются при дѣйствіи галоиднаго соединенія на алкоголяты, тіоэфиры получаютъ, реагируя галоиднымъ соединеніемъ на металлическія соединенія меркаптановъ, на такъ наз. *меркаптиды*.

Вода представляетъ собой нейтральное соединеніе, сѣроводородъ—слабую кислоту; соотвѣтственно этому алкоголь не даетъ алкоголята съ щелочами, но лишь при дѣйствіи самихъ щелочныхъ металловъ, тогда какъ меркаптаны образуютъ меркаптиды даже съ основаніями тяжелыхъ металловъ. Алкоголь, трудно растворимый въ водѣ, напримѣръ, амиловый, не растворяется и въ щелочахъ; меркаптаны въ водѣ нерастворимы, напротивъ того, легко растворяются въ щелочахъ, образуя меркаптиды, слѣдовательно, они обладаютъ кислотнымъ характеромъ.

Меркаптаны.

66. Кромѣ ранѣе указаннаго способа образованія, меркаптаны получаются дѣйствіемъ P_2S_5 на алкоголи:

$$5\,C_nH_{2n+1}.OH + P_2S_5 = 5\,C_nH_{2n+1}.SH + P_2O_5$$

или дестилляціей смѣси растворовъ калійной соли алкило-сѣрной кислоты и сульфгидрата калія:

$$C_2H_5\,\boxed{OSO_3K + K}\,SH = C_2H_5.SH + K_2SO_4.$$

Эти соединенія представляютъ собой жидкости съ значительно болѣе низкой точкой кипѣнія, нежели у соотвѣтствующихъ алкоголей; метилмеркаптанъ, напримѣръ, кипитъ $+6^0$, метиловый алкоголь 66^0. Меркаптаны характеризуются *крайне непріятнымъ запахомъ* — свойство, общее почти всѣмъ летучимъ соединеніямъ сѣры.

Наши органы обонянія при этомъ весьма чувствительны къ меркаптанамъ; самыя незначительные слѣды ихъ, которые далеко нельзя обнаружить химическими средствами, могутъ еще восприниматься чувствомъ обонянія.

Металлическія производныя меркаптановъ извѣстны въ громадномъ количествѣ, среди нихъ нѣкоторыя хорошо кристаллизуются; такъ, напримѣръ, ртутное, получающееся дѣйствіемъ меркаптана на окись ртути. Отсюда эти соединенія и получили свое названіе: corpus mercurio aptum было отнесено къ меркаптану. Съ многими другими металлами образуются меркаптиды; такъ, напримѣръ, съ висмутомъ, мѣдью и свинцомъ; послѣдніе—желтаго цвѣта. Изъ всѣхъ меркаптидовъ меркаптаны получаются въ свободномъ видѣ дѣйствіемъ минеральныхъ кислотъ.

Тіоэфиры.

67. Тіоэфиры можно получать какъ по методу, указанному въ **65**, такъ и при дѣйствіи сѣрнистаго калія K_2S на соли кислыхъ эфировъ сѣрной кислоты;

$$2C_2H_5\,\boxed{O.SO_3K + K_2}\,S = (C_2H_5)_2S + 2K_2SO_4.$$

Тіоэфиры—нейтральныя соединенія съ отвратительнымъ запахомъ; они— жидки и въ водѣ нерастворимы; съ солями металловъ образуютъ двойныя соединенія, напр., $(C_2H_5)_2SHgCl_2$.

Они обладаютъ замѣчательнымъ *свойствомъ кристаллизоваться съ одной* молекулой іодистаго алкила, образуя легко растворимыя въ водѣ соединенія, напр., $(C_2H_5)_3SJ$. Эти соединенія носятъ названіе *іодистыхъ сульфиновъ*. При обработкѣ влажной окисью серебра J замѣщается на OH:

$$(C_2H_5)_3S.\overline{J + Ag}|OH = (C_2H_5)_3S.OH + AgJ,$$

и получается *гидратъ окиси сульфина*; эти соединенія легко растворимы въ водѣ и имѣютъ *сильно щелочную реакцію*. По своему отношенію они совершенно сходны съ сильными основаніями, жадно притягиваютъ изъ воздуха углекислоту и съ кислотами даютъ соли. Въ ихъ галоидныхъ соляхъ, напримѣръ, $(C_2H_5)_3S.Cl$ сѣра оказывается единственнымъ элементомъ, который въ состояніи связывать болѣе, чѣмъ одну однозначную группу или однозначный атомъ; слѣдовательно, строеніе ихъ таково:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\rangle S.$$

Сѣроводородъ медленно окисляется кислородомъ воздуха. Подобное же отношеніе обнаруживаютъ меркаптаны; при этомъ они даютъ *дитіоэфиры*, напр., $C_2H_5.S.S.C_2H_5$.

Что, дѣйствительно, здѣсь окисленіемъ удаляется водородъ, связанный съ сѣрой, т.-е. что дитіоэфиры имѣютъ вышеуказанную структуру, это доказывается тѣмъ, что эти соединенія получаются также нагрѣваніемъ этилосѣрнокислаго калія съ K_2S_2.

Окиси сѣрнистыхъ налкиловъ $\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\!>SO$ образуются окисленіемъ тіоэфировъ азотной кислотой. Ихъ структура легко устанавливается благодаря тому, что онѣ легко могутъ возстановляться опять въ тіоэфиры; если бы кислородъ былъ связанъ съ углеродомъ, то это было бы невозможно, такъ какъ ни алкоголи, ни эфиры не отдаютъ своего кислорода при умѣренномъ возстановленіи.

Сульфоны представляютъ соединенія, которымъ придаютъ строеніе: $\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\!>SO_2$ (68). Они образуются при болѣе сильномъ окисленіи тіоэфировъ, или окисленіемъ окисей сѣрнистыхъ радикаловъ; водородомъ *in statu nascendi* они не возстановляются.

Сульфокислоты.

68. *Сульфокислоты* являются продуктомъ сильнаго окисленія меркаптановъ азотной кислотой. Они имѣютъ формулу $C_nH_{2n+1}SO_3H$. При этомъ окисленіи радикалъ остается нетронутымъ; дѣло въ томъ, что соли сульфокислотъ получаются также при дѣйствіи галоиднаго соединенія на соли сѣрнистой кислоты:

$$C_2H_5\overline{J + K}|SO_3K = KJ + C_2H_5SO_3K.$$

Такъ какъ въ меркаптанахъ сѣра непосредственно связана съ углеродомъ, то тоже должно быть и у сульфокислотъ. Это подтверждается тѣмъ, что онѣ обратно возстановляются въ меркаптаны. Строеніе этилсульфокислоты такое:

$$CH_3.CH_2.SO_3H.$$

Група SO_3H содержитъ въ себѣ гидроксилъ, потому что PCl_5 съ сульфокислотой даетъ соединеніе $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$, изъ котораго дѣйствіемъ воды регенерируется сульфокислота. Строеніе послѣдней, слѣдовательно, таково:

$$CH_3.CH_2.SO_2.OH.$$

при чемъ остается подъ вопросомъ, имѣетъ ли находящаяся въ ней группа SO_2 строеніе:

$$S\begin{matrix}\diagup O \\ | \\ \diagdown O\end{matrix} \text{ или } S\begin{matrix}\nearrow O \\ \\ \searrow O\end{matrix};$$

другими словами, является ли сѣра въ сульфокислотахъ четырехзначной или шестизначной. Сульфокислоты оказываются весьма сильными кислотами; это — кристаллическія, сильно гигроскопичныя соединенія, весьма легко растворимыя въ водѣ.

Въ только что упомянутыхъ соединеніяхъ $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$ (*хлорангидриды сульфокислотъ*), при дѣйствіи водорода *in statu nascendi*, хлоръ замѣщается водородомъ; получаемыя тѣла $C_nH_{2n+1}—SO_2H$ называются *сульфиновыми кислотами*. Если на натріевую соль какой-либо сульфиновой кислоты дѣйствовать галоиднымъ алкиломъ, то получаются сульфоны (67):

$$C_2H_5S\begin{matrix}\diagup O_2 \\ \diagdown \boxed{Na + Br}\end{matrix}C_2H_5 = \begin{matrix}C_2H_5 \\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>SO_2 + NaBr,$$

строеніе которыхъ выясняется изъ способа образованія.

Азотистыя соединенія алкиловъ.

I. Амины.

69. Въ началѣ предыдущей главы (**65**) было указано, что свойства неорганическихъ соединеній иногда еще яснѣе выступаютъ въ органическихъ соединеніяхъ, которыя производятся отъ неорганическихъ. Соединенія, составляющія предметъ настоящаго отдѣла, даютъ въ этомъ отношеніи новый убѣдительный примѣръ.

Подъ *аминами* разумѣются вообще тѣла, которыя можно представлять себѣ, какъ производныя аммiака, принимая, что его водороды замѣщаются углеводородными остатками. Наиболѣе характерное свойство аммiака заключается въ томъ, что онъ можетъ образовать соли прямымъ соединеніемъ съ кислотами:

$$NH_3 + H.X = NH_4X.$$

При этомъ азотъ переходитъ изъ трехзначнаго въ пятизначный, съ чѣмъ, очевидно, связаны его основныя свойства. Аналогично дѣло обстоитъ съ аминами.

Въ эквимолекулярныхъ водныхъ растворахъ, по крайней мѣрѣ, низшіе члены проводятъ электрическій токъ лучше, нежели аммiакъ, значитъ, являются болѣе сильными сравнительно съ нимъ основаніями.

То же самое приложимо къ органическимъ соединеніямъ, соотвѣтствующимъ гидрату окиси аммонія NH_4OH. Послѣдній въ свободномъ состояніи неизвѣстенъ, но существуетъ въ водномъ растворѣ аммiака. Онъ очень неустойчивъ и уже при кипяченіи сполна разлагается на аммiакъ и воду. Его основныя свойства слабо выражены, т.-е. водный растворъ содержитъ только немного іоновъ $NH_4^{\cdot}$ и OH', такъ какъ соединеніе, очевидно обладаетъ большой силонностью распадаться на NH_3 и H_2O. Такой распадъ, однако, больше невозможенъ у тѣхъ соединеній, которыя вмѣсто четырехъ водородовъ группы

NH_4-содержать четыре радикала, напротивъ того, они, какъ показываетъ опытъ, являются весьма устойчивыми. Такъ какъ азотъ въ этомъ случаѣ не можетъ снова возвращаться въ трехзначное состояніе, то ихъ основныя свойства, въ сравненіи съ NH_4OH, настолько усиливаются, что они распадаются на іоны такъ же легко, какъ и щелочи, т. е. уже при разведеніи до $^1/_{100}$ нормальнаго диссоціація оказывается почти полной.

Подобно тому, какъ амміакъ даетъ хлороплатинатъ $(NH_4)_2PtCl_6$ и хлораурата $(NH_4)AuCl_4$, такъ и органическія основанія даютъ подобныя же соединенія.

Номенклатура и изомерія.

70. Смотря по тому, замѣщается ли въ амміакѣ одинъ, два или три водорода на радикалы, амины называютъ *первичными*, *вторичными* или *третичными*. Соединенія NR_4OH (R=алкилъ) носятъ названіе *тетразамѣщенныхъ аммоніевыхъ оснований*.

Изомерія въ аминахъ можетъ имѣть различныя причины. Прежде всего она можетъ зависѣть, какъ и у алкоголей и др., отъ развѣтвленія углеродныхъ цѣпей, затѣмъ отъ положенія азота въ молекулѣ и наконецъ обѣ причины совмѣстно могутъ обусловливать явленіе изомеріи. Кромѣ того здѣсь еще входитъ въ разсчетъ первичный, вторичный или третичный характеръ амина.

Напримѣръ, соединеніе C_3H_9N можетъ быть: *пропил-* или *изопропиламинъ* $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$ или $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.NH_2$, первичные; *метил-этиламинъ* $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>NH$, вторичный;

триметиламинъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big> N$, третичный.

Способы образованія.

71. При нагрѣваніи амміака въ водномъ или спиртовомъ растворѣ съ галоидными алкилами происходятъ слѣдующія реакціи:

$$\text{I.}\quad C_nH_{2n+1}.Cl + pNH_3 = C_nH_{2n+1}NH_2.HCl + (p-1)NH_3;$$

алкилъ становится въ NH_3 на мѣсто одного водорода, который съ хлоромъ галоиднаго соединенія даетъ HCl. Хлористый водородъ, образовавшійся такимъ образомъ, встрѣчаетъ какъ амміакъ, такъ и первичный аминъ, поэтому отчасти соединяется съ обоими.

Слѣдовательно, остается свободный первичный аминъ, который съ галоиднымъ производнымъ такимъ же путемъ реагируетъ дальше:

$$\text{II.}\quad C_nH_{2n+1}Cl + NH_2C_nH_{2n+1} = (C_nH_{2n+1})_2NH.HCl.$$

Отъ этого вторичнаго амина остается часть въ свободномъ видѣ и превращается далѣе:

$$\text{III.}\quad (C_nH_{2n+1})_2NH + C_nH_{2n+1}Cl = (C_nH_{2n+1})_3N.HCl.$$

Наконецъ, третичный аминъ, также отчасти освобождаемый изъ его соли аммiакомъ, присоединяетъ галоидное производное и даетъ галоидную соль четырехзамѣщеннаго аммонiя:

$$\text{IV. } (C_nH_{2n+1})_3N + C_nH_{2n+1}Cl = (C_nH_{2n+1})_4N.Cl.$$

Въ предыдущемъ было допущено, что аммiакъ взятъ въ избыткѣ; также идетъ реакцiя и при недостаткѣ аммiака и вообще при всякомъ нагрѣванiи галоидныхъ алкиловъ съ аммiакомъ процессъ протекаетъ въ указанныя четыре фазы. Слѣдовательно, въ конечномъ результатѣ будутъ получаться на ряду другъ съ другомъ первичный, вторичный, третичный амины и аммонiевыя основанiя. Впрочемъ, иногда можно выбрать такiя отношенiя между аммiакомъ и галоиднымъ производнымъ, что, въ качествѣ *главнаго продукта*, образуется одинъ опредѣленный аминъ. Природа радикала оказываетъ большое влiянiе на родъ продукта реакцiи.

Отдѣленiе аминовъ отъ аммонiевыхъ основанiй оказывается легкимъ. Дѣло въ томъ, что первые улетучиваются безъ разложенiя, низшiе члены въ ряду—даже газы, тогда какъ аммонiевыя основанiя нелетучи. Поэтому, если къ смѣси галоидоводородныхъ солей аминовъ и аммонiевыхъ основанiй прибавить ѣдкаго кали и дестиллировать, то перегоняются только амины. Чтобы изъ смѣси хлористоводородныхъ солей трехъ аминовъ выдѣлить первичный, при большихъ размѣрахъ приготовленiя, примѣняется дробная кристаллизацiя, по крайней мѣрѣ, у низшихъ членовъ; высшiе удобнѣе могутъ быть раздѣлены фракцiонированiемъ свободныхъ аминовъ (см. **72**).

Существуютъ различные методы для полученiя только однихъ первичныхъ аминовъ безъ примѣси вторичныхъ и третичныхъ (см. **74**, **85**, **344** и **399**).

Скорость образованiя четырехзамѣщенныхъ iодистыхъ аммонiевыхъ основанiй (или бромистыхъ) изъ триэтиламина и iодистаго алкила (или бромистаго) изслѣдована Н. Меншуткинымъ. Это, очевидно, бимолекулярная реакцiя:

$$N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J,$$

которая, слѣдовательно, протекаетъ согласно уравненiю:
$\frac{dx}{dt} = k(a - x)\ (b - x)$, если k есть константа реакцiи, a и b — начальныя количества амина и iодюра въ единицѣ объема, выраженныя въ моляхъ, и x — количество того и другого, которое вступило въ реакцiю черезъ промежутокъ времени t. Въ самомъ дѣлѣ, результаты опытовъ показали постоянство k, если послѣднее вычислялось по приведенному уравненiю, что возможно съ помощью высшей математики (интегральное исчисленiе).

Для этихъ опытовъ опредѣленныя количества амина и iодюра смѣшивались въ общемъ растворителѣ; температура поддерживалась постоянной и черезъ извѣстные промежутки времени t опредѣлялась величина x. Оказалось, что постоянство k въ различныхъ раство-

рителяхъ правильно наступало. Но характерно, что величина k весьма неодинакова въ зависимости отъ растворителя. Если растворителемъ былъ гексанъ, то k имѣло величину 0,000180, въ реакціи между триэтиламиномъ и іодистымъ этиломъ. Но если оба были растворены въ метиловомъ алкоголѣ, то величина k была 0.0516 или въ 286.6 разъ больше.

Этотъ случай далеко не единичный; при очень многихъ реакціяхъ удалось обнаружить сильное вліяніе растворителя на ихъ скорость. Вполнѣ удовлетворительнаго объясненія этого факта пока еще не имѣется.

Свойства.

72. Первичные, вторичные и третичные амины рѣзко характеризуются своимъ неодинаковымъ отношеніемъ къ азотистой кислотѣ.

При дѣйствіи ея первичные амины даютъ алкоголи, выдѣляя азотъ:

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1}\left[NH_2\right. \\ +\quad OH\left[NO\right.\end{array} = C_nH_{2n+1}OH + N_2 + H_2O,$$

процессъ, совершенно аналогичный разложенію азотистокислаго аммонія на азотъ и воду:

$$NH_3.HONO = \begin{array}{|r|c|l|} H & N & H_2 \\ OH & N & O \end{array} = 2H_2O + N_2.$$

Вторичные амины даютъ съ азотистой кислотой *нитрозамины*:

$$(C_nH_{2n+1})_2N\,\boxed{H + HO}\,NO = (C_nH_{2n+1})_2N.NO + H_2O,$$

желтоватыя жидкости съ своеобразнымъ запахомъ, мало растворимыя въ водѣ. Концентрированной соляной кислотой они легко обратно превращаются во вторичные амины. Отсюда выясняется указанное строеніе нитрозаминовъ; дѣло въ томъ, что если бы нитрозо-группа была связана своимъ кислородомъ или азотомъ съ углероднымъ атомомъ, то указаннымъ путемъ нельзя было бы снова получить вторичный аминъ.

Наконецъ, третичные амины не измѣняются отъ азотистой кислоты.

Такимъ образомъ, отношеніе къ азотистой кислотѣ даетъ средство для различенія трехъ классовъ аминовъ. Этимъ же самымъ можно также пользоваться для выдѣленія изъ смѣси вторичныхъ и третичныхъ аминовъ каждаго изъ нихъ въ чистомъ состояніи: если къ солянокислому раствору такой смѣси прибавить концентрированнаго раствора азотистокислаго натрія, то вторичный аминъ переходитъ въ нитрозаминъ, который собирается въ видѣ маслянистаго слоя надъ водной жидкостью; съ помощью дѣлительной воронки его можно снять и затѣмъ извлечь эфиромъ; третичный аминъ, напротивъ того, остается нетронутымъ, т.-е. содержится въ видѣ соли въ водной жидкости, изъ которой можетъ быть добытъ перегонкой со щелочью.

Если при этомъ былъ и первичный аминъ, въ такомъ случаѣ онъ разлагается.

Другой методъ распознаванія первичныхъ и вторичныхъ аминовъ, какъ таковыхъ, состоитъ въ томъ, что опредѣляютъ, сколько радикаловъ можетъ еще присоединять данный аминъ. Пусть, напримѣръ, имѣется соединеніе C_3H_9N, тождественное съ пропиламиномъ $C_3H_7NH_2$; при нагрѣваніи съ іодистымъ метиломъ оно можетъ дать соединеніе $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_3H_7}{(CH_3)_3}>NJ$ или $C_6H_{16}NJ$; если же C_3H_9N имѣетъ строеніе $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>NH$, то при той же самой реакціи должно получиться соединеніе:

$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}>NJ$ или $C_5H_{14}NJ$; наконецъ, если $C_3H_9N=(CH_3)_3N$, то получимъ $(CH_3)_4NJ=C_4H_{12}NJ$. Слѣдовательно, анализируя образующееся тетразамѣщенное аммоніевое основаніе (опредѣленіе J), можно рѣшить, представляетъ ли соединеніе C_3H_9N первичный, вторичный или третичный аминъ.

Отдѣльные члены.

73. Низшіе члены представляютъ собой горючіе газы, въ водѣ весьма легко растворимые; 1 литръ воды при 12.5° растворяетъ, напримѣръ, 1150 об. метиламина. Слѣдующіе члены имѣютъ низкую точку кипѣнія и во всѣхъ отношеніяхъ смѣшиваются съ водой. Какъ эти, такъ и низшіе члены, обладаютъ своеобразнымъ запахомъ (вареныхъ раковъ). Высшіе члены лишены запаха, въ водѣ не растворимы. Уд. вѣсъ аминовъ значительно меньше 1. Напримѣръ, для метиламина при —11° только 0.699. Слѣдующая краткая таблица даетъ представленіе о точкахъ кипѣнія:

Радикалы.	Первичный аминъ.	Вторичный аминъ.	Третичный аминъ.
Метилъ—	— 6°	+7°	+3.5°
этил—	+19	55	90
н-пропил—	49	98	156
н-бутил—	76	160	215
н-октил—	180	297	366

Метиламинъ встрѣчается въ растеніи Mercurialis perennis, ди-и триметиламинъ—въ сельдяномъ разсолѣ; *триметиламинъ* легко можетъ быть приготовленъ нагрѣваніемъ нашатыря съ формальдегидомъ (продажный формолъ) въ автоклавѣ на 120°—160°: $2NH_4Cl+9CH_2O=2N(CH_3)_3.HCl+3CO_2+3H_2O$.

Гидратъ окиси тетраметиламмонія получается, если смѣшать хлористоводородную соль его въ метил-алкогольномъ растворѣ съ эквивалентнымъ количествомъ ѣдкаго кали. Тогда выпадаетъ хлористый калій, который отдѣляютъ фильтрованіемъ. Растворъ смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ воды и выпариваютъ in vacuo при 35°, для удаленія алкоголя. Затѣмъ гидратъ основанія выкристаллизовывается; полученное основаніе весьма гигроскопично и жадно притягиваетъ CO_2.

Структура аммонiевыхъ основанiй выводится слѣдующимъ образомъ. Азотъ здѣсь единственный многозначный атомъ, который въ состоянiи связывать четыре однозначныхъ радикала и однозначный гидроксилъ. Въ этихъ тѣлахъ азотъ нужно принимать пятизначнымъ и тогда структура аммонiевыхъ основанiй будетъ такова:

$$\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_m H_{2m+1} \\ C_p H_{2p+1} \end{matrix} > N < \begin{matrix} C_r H_{2r+1} \\ O H, \end{matrix}$$

гдѣ n, m, p, и r могутъ быть равны или неравны между собой.

74. Триэтиламинъ въ водѣ растворяется. Этотъ растворъ, однако, расслаивается около 20^0, при чемъ образуется два слоя жидкости (фазы). Въ верхнемъ тогда имѣется растворъ воды въ аминѣ, въ нижнемъ растворъ амина въ водѣ. Около 20^0 достаточно уже небольшого повышенiя температуры, напримѣръ, если взять сосудъ въ теплую руку, чтобы вызвать образованiе двухъ слоевъ.

Почему и при какихъ условiяхъ наступаетъ это, очень легко понять изъ двухстороннихъ кривыхъ растворимости системы аминъ+вода. Именно, этотъ аминъ (черт. 28) въ горячей водѣ менѣе растворимъ, чѣмъ въ холодной, и ниже 20^0 во всѣхъ пропорцiяхъ смѣшивается съ водой. Если къ водѣ, напр., при 30^0 безпрерывно прибавлять амина, то послѣднiй растворяется до тѣхъ поръ, пока содержанiе амина достигаетъ приблизительно $5^0/_0$ (см. черт. 29). Тогда растворъ

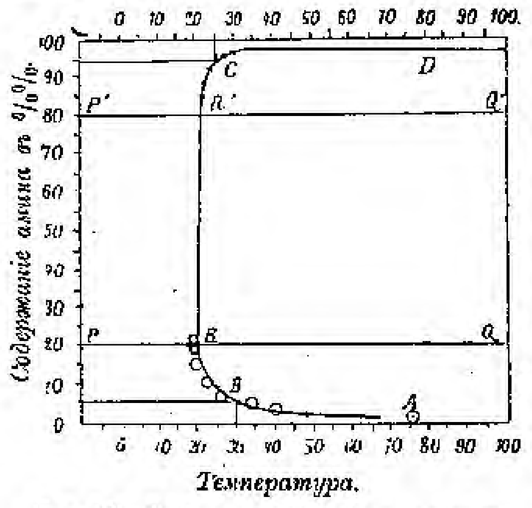


Рис. 28. Кривая растворимости триэтиламина и H_2O.

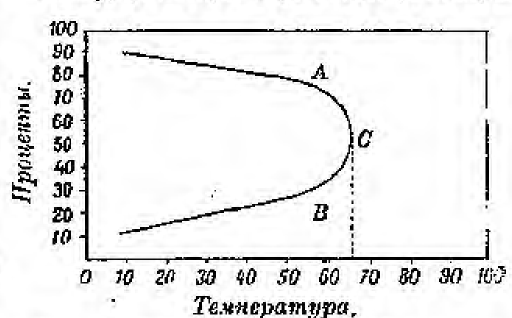


Рис. 29. Обычный ходъ кривой растворимости двухъ жидкостей.

насыщенъ; отъ дальнѣйшаго прибавленiя амина образуется второй слой жидкости. Если, наоборотъ, къ триэтиламину прибавлять воду, то она будетъ растворяться при 25^0, пока содержанiе воды не возрастетъ приблизительно до $5^0/_0$, (см. рис. 28). Въ дальнѣйшемъ опять получаютъ два слоя. Кратко говоря, линiя DC изображаетъ кривую растворимости воды въ триэтиламинѣ, линiя AB растворимость триэтиламина въ водѣ. Когда понижается температура, то съ одной стороны возрастаетъ растворимость воды въ аминѣ, съ другой стороны,—растворимость амина въ водѣ, пока кривыя растворимости не встрѣтятся между B и C. Въ такомъ случаѣ все поле кривой растворимости раздѣляется на двѣ части. Всѣ точки внутри $ABCD$ соотвѣтствуютъ двумъ слоямъ жидкости, всѣ точки внѣ—гомогенной смѣси. Если, напримѣръ, провести абсциссы PQ для смѣси $20^0/_0$ амина и $80^0/_0$ воды, то при всѣхъ температурахъ до точки R смѣсь оказывается гомогенной, выше температуры, отвѣчающей R—гетерогенной. Вслѣдствiе очень крутого хода, который обнаруживаетъ въ данномъ спецiальномъ случаѣ отрѣзокъ BC (большей частью бываетъ не такъ) уже небольшое повышенiе температуры должно производить значительное расслоенiе; дѣло въ слѣдующемъ: около 20^0 при R обра-

зуются двѣ жидкости, когда водный слой содержитъ 20% амина, при температурѣ еще на одинъ градусъ выше, въ R' онъ долженъ содержать уже 80% амина, если жидкости должны раздѣляться. Слѣдовательно, дѣло сводится къ тому, что вслѣдствіе незначительнаго повышенія температуры должно выдѣлиться столько воды, чтобы составъ одного слоя повысился съ 20% до 80% амина.

Было уже замѣчено, что кривая взаимной растворимости для системы вода—триэтиламинъ въ отрѣзкѣ BC обнаруживаетъ особенный ходъ. Вся кривая еще и въ другомъ отношеніи отличается отъ обыкновенныхъ случаевъ. Большей частью взаимная растворимость отчасти смѣшивающихся жидкостей возрастаетъ съ температурой, точно такъ же, какъ и растворимость твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ. Въ такомъ случаѣ, слѣдовательно, кривая располагается какъ разъ въ обратномъ смыслѣ, такъ что обычно она представляется фигурой, какъ на черт. 29.

Высшая температура C (рис. 29), при которой какъ разъ еще могутъ существовать одновременно два слоя жидкости, называется *критической температурой раствора*. Выше этой температуры вся жидкость становится однородной; если температура падаетъ ниже ея, то въ однородной жидкости появляются очень мелкія капельки, благодаря которымъ снова обнаруживается второй жидкій слой. Эта точка, въ которой жидкость мутится отъ выдѣленія капелекъ, иногда можетъ наблюдаться очень рѣзко. Такъ какъ часть ACB кривой иногда бываетъ довольно плоской, то критическая температура растворенія во многихъ случаяхъ измѣняется меньше чѣмъ на 0.1°, когда отношеніе количествъ двухъ жидкостей мѣняется на нѣсколько процентовъ.

Напротивъ того, критическая температура крайне чувствительна къ ничтожнымъ прибавленіямъ какого-нибудь третьяго вещества. Такъ Кризмеръ наблюдалъ при смѣшиваніи равныхъ объемовъ абсолютнаго алкоголя и нефти критическую температуру растворенія 15.0°: при содержаніи воды въ 0.14% она поднялась уже до 17.5° и при 1.04% до 30.9°. Поэтому въ наблюденіи критической температуры растворенія имѣется весьма чувствительное средство для того, чтобы открывать и опредѣлять ничтожныя количества воды, присутствующія въ спиртѣ (также въ метиловомъ алкоголѣ, ацетонѣ и т. д.).

II. Нитросоединенія.

75. Если на какой-нибудь іодистый алкилъ реагировать азотистокислымъ серебромъ, то образуется два соединенія; для обоихъ подходитъ молекулярная формула $C_nH_{2n+1}NO_2$. Они обнаруживаютъ существенное различіе въ точкѣ кипѣнія; въ случаѣ іодистаго этила получается одно тѣло $C_2H_5NO_2$ съ точкой кипѣнія 17° и другое съ точкой кипѣнія 113°—114°. Понятно, оба изомера легко раздѣлить фракціонированіемъ.

Низкокипящія соединенія дѣйствіемъ щелочи разлагаются на алкоголь и азотистую кислоту; слѣдовательно, ихъ можно разсматривать, какъ эфиры азотистой кислоты и ихъ образованіе совершается по уравненію:

$$C_nH_{2n+1}\boxed{J+Ag}ONO = C_nH_{2n+1}ONO + AgJ.$$

Если эти эфиры, *азотистокислые эфиры* алкиловъ, подвергаются возстановленію, то при этомъ образуется алкоголь и аммiакъ.

Вышекипящія соединенія, называемыя *нитросоединеніями*, ведутъ себя совершенно иначе. При дѣйствіи щелочей изъ нихъ не образуются азотистокислая соль и алкоголь; при возстановленіи оба кислорода замѣщаются водородомъ и получаются первичные амины:

$$C_nH_{2n+1}NO_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}NH_2.$$

Отсюда вытекаетъ, что въ этихъ соединеніяхъ $C_n H_{2n+1} NO_2$ азотъ долженъ быть непосредственно связанъ съ углеродомъ, какъ и у аминовъ. Атомы кислорода съ своей стороны не могутъ быть связаны иначе, какъ съ азотомъ. Дѣло въ томъ, что возстановленіе до амина происходитъ уже при обыкновенной температурѣ, а кислородъ, связанный съ углеродомъ, не можетъ быть отнятъ при такихъ условіяхъ. Въ самомъ дѣлѣ, ни изъ алкоголей, ни изъ эфировъ не получаются безкислородныя соединенія путемъ возстановленія при низкой температурѣ. Благодаря этому приходитъ къ заключенію, что нитросоединенія должны имѣть строеніе:

$$C_n H_{2n+1} - NO_2.$$

Соединенія, содержащія въ себѣ группу NO_2, азотъ которой непосредственно связанъ съ углеродомъ, называются нитросоединеніями; группа NO_2 называется группой нитро.

Соединеніе CH_3NO_2 называется *нитрометанъ*; $C_2H_5NO_2$ — *нитроэтанъ* и т. д. Судя по этому, названія этихъ веществъ составляются такимъ образомъ, что передъ названіемъ насыщенныхъ углеводородовъ ставится слово „нитро". Члены этого гомологическаго ряда вообще носятъ названіе *нитропараффиновъ*; это—безцвѣтныя жидкости съ эфирнымъ запахомъ. Низшіе члены мало растворимы въ водѣ и перегоняются безъ разложенія.

76. Нитросоединенія обладаютъ нѣсколькими весьма характерными свойствами. Одно изъ нихъ заключается въ томъ, что одинъ водородъ способенъ замѣщаться щелочнымъ металломъ, особенно натріемъ. Эти натровыя соединенія получаются лучше всего при взаимодѣйствіи алкогольнаго раствора нитросоединенія съ таковымъ же растворомъ этилата или метилата натрія. Въ такомъ случаѣ получается бѣлый, тонко-кристаллическій осадокъ, который имѣетъ составъ, въ случаѣ нитроэтана, $C_2H_4NaNO_2$. Трудной растворимостью этихъ натровыхъ соединеній въ алкоголѣ можно съ удобствомъ пользоваться для отдѣленія нитропарафиновъ отъ другихъ веществъ.

Однако такое замѣщеніе водорода натріемъ возможно только въ томъ случаѣ, когда при углеродѣ, связанномъ съ группой нитро, находится еще по меньшей мѣрѣ одинъ водородъ. Подобно нитроэтану, вторичный нитропропанъ, $CH_3 . CH < {CH_3 \atop NO_2}$ даетъ металлическое соединеніе, напротивъ того, третичный нитробутанъ $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C.NO_2$ не даетъ таковаго. Поэтому раньше вообще допускали, что въ этихъ Na-соединеніяхъ металлъ занимаетъ мѣсто водорода, связаннаго съ тѣмъ же самымъ C-атомомъ, съ которымъ и группа нитро, и изображали формулой, напримѣръ, соединеніе $C_2H_4NaNO_2$ въ видѣ $CH_3C \begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ \leftarrow H \\ \searrow Na \end{matrix}$ Однако оказалось, что это неправильно Сравн. **281**.

Если щелочной растворъ нитросоединенія обработать бромомъ,

то одинъ или нѣсколько водородовъ замѣщаются бромомъ; предполагаютъ, что эти водороды находятся при томъ же самомъ C-атомѣ, при какомъ стоитъ группа нитро. Послѣднее можно доказать подобнымъ же образомъ, какъ и при замѣщеніи металлами: въ соединеніи $CH_3.CH.BrNO_2$ можно ввести еще одинъ атомъ брома, но въ соединеніи $CH_3.C\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{NO_2}-CH_3$ это уже не удается.

77. Весьма характерно отношеніе нитросоединеній къ азотистой кислотѣ; эта реакція даетъ средство для различенія первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ нитросоединеній другъ отъ друга. Обработка азотистой кислотой съ этой цѣлью всегда производится такимъ образомъ, что къ щелочному раствору нитросоединенія прибавляютъ азотистокислаго натрія, а затѣмъ разведенной сѣрной кислоты. Если имѣется *первичное нитросоединеніе*, то образуется *алкилнитроловая кислота:*

$$CH_3C\overline{\underline{H_2+O}}NOH \quad (\backslash NO_2) = CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{N.OH}{NO_2} + H_2O.$$

Структура этихъ соединеній доказывается тѣмъ, что они могутъ получаться также дѣйствіемъ гидроксиламина H_2NOH на двубромнитросоединенія:

$$CH_3.C\overline{Br_2+H_2}NOH \quad (\backslash NO_2) = CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{NOH}{NO_2} + 2HBr.$$

Нитроловыя кислоты растворяются въ щелочахъ, давая кровавокрасное окрашиваніе, зависящее отъ образованія металлическихъ соединеній. Эта реакція—характерна. Нитроловыя кислоты хорошо кристаллизуются, но непрочны.

Вторичныя нитросоединенія даютъ при той же реакціи *псевдонитролы*. Въ нихъ принимаютъ группу атомовъ $= C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{NO_2}$, хотя въ пользу этого строенія еще не удалось привести вполнѣ достовѣрнаго доказательства.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{H+HO}{NO_2}\diagdown NO = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{NO_2}+H_2O.$$

Псевдонитролы—безцвѣтныя, твердыя тѣла, которыя, впрочемъ, при переходѣ въ жидкое состояніе, вслѣдствіе плавленія или отъ растворенія, принимаютъ характерное для нихъ интенсивно синее окрашиваніе.

Наконецъ, *третичныя нитросоединенія* не измѣняются отъ азотистой кислоты.

Изъ другихъ свойствъ нитросоединеній слѣдуетъ еще упомянуть только то, что при нагрѣваніи съ соляной кислотой они разлагаются съ образованіемъ гидроксиламина и насыщенной кислоты съ тѣмъ же самымъ числомъ углеродовъ:

$$CH_3.CH_2.NO_2 + H_2O = CH_3.COOH + H_2NOH.$$

Нитроэтанъ уксусная к.

Эту реакцію нужно толковать такимъ образомъ, что нитросоединеніе перестраивается сперва въ гидроксамовую кислоту

$$R.CH_2.NO_2 \longrightarrow R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{NOH}{OH},$$

которая распадается отъ воды на кислоту и гидроксиламинъ:

$$R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{NOH}{OH} + H_2O = R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OH} + H_2NOH.$$

гидроксамовая к. кислота гидроксиламинъ.

I. Соединенія алкиловъ съ фосфоромъ, мышьякомъ, сурьмой и висмутомъ.

78. Амміакъ легко соединяется съ кислотами, давая соли. Фосфористый водородъ также обладаетъ этимъ свойствомъ, однако соли фосфонія PH_4X снова разлагаются водой на кислоту и фосфористый водородъ.

Въ мышьяковистомъ и сурьмянистомъ водородѣ совершенно утратился основной характеръ; для висмута нѣтъ аналогичнаго соединенія; на самомъ дѣлѣ, висмутъ еще обладаетъ лишь весьма слабымъ металлоиднымъ характеромъ.

Амміакъ трудно окисляется и при обыкновенной температурѣ онъ вполнѣ устойчивъ по отношенію къ кислороду воздуха. Водородныя соединенія фосфора, мышьяка и сурьмы окисляются очень легко.

Всѣ эти свойства повторяются у органическихъ соединеній названныхъ элементовъ.

Фосфины.

79. Амины образуютъ болѣе сильныя основанія, нежели амміакъ, точно такъ же и фосфины являются болѣе сильными основаніями, чѣмъ PH_3, и ихъ основной характеръ возрастаетъ съ числомъ водородовъ, замѣщенныхъ радикалами.

Соли однозамѣщенныхъ фосфиновъ, напримѣръ, еще разлагаются водой, соли двух- и трехзамѣщенныхъ уже не разлагаются. *Тетразамѣщенныя фосфоніевыя основанія* PR_4OH въ такой же степени сильныя основанія, какъ и аммоніевыя. Фосфоніевое основаніе при нагрѣваніи не разлагается, какъ аммоніевое, на спиртъ (или $C_nH_{2n} + H_2O$) и соотвѣтствующій трехзамѣщенный фосфинъ, но даетъ углеводородъ C_nH_{2n+2} и одно кислородное соединеніе:

$$(C_2H_5)_4P.OH = C_2H_6 + (C_2H_5)_3PO.$$

Оно носитъ названіе *окиси триэтилфосфина.* Такимъ образомъ, здѣсь выступаетъ на первый планъ сильная способность фосфора соединяться съ кислородомъ, что можно замѣтить также въ той легкости, съ которой фосфины окисляются. Окисленіе происходитъ уже подъ вліяніемъ кислорода воздуха. При дѣйствіи азотной кислоты PH_3 даетъ фосфорную кислоту $OP(OH)_3$; совершенно аналогично фосфины поглощаютъ одинъ атомъ кислорода и затѣмъ еще столько атомовъ, сколько водородныхъ атомовъ было непосредственно связано съ фосфоромъ, такъ какъ послѣдніе переходятъ въ группы OH:

$$\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}P \text{ даетъ } \begin{matrix}CH_3\\(OH)_2\end{matrix}OP \qquad \begin{matrix}(CH_3)_2\\H\end{matrix}P \text{ даетъ } \begin{matrix}(CH_3)_2\\(OH)\end{matrix}PO$$

метилфосфиновая к. — диметилфосфиновая к.

$$\text{и } (CH_3)_3P \text{ даетъ } (CH_3)_3PO.$$

окись триметилфосфина.

Строеніе этихъ соединеній выясняется между прочимъ изъ того, что *однозамѣщенныя фосфиновыя кислоты* — двухосновны, *двухзамѣщенныя фосфиновыя кислоты*—одноосновны, а *трехзамѣщенныя* не имѣютъ кислыхъ свойствъ.

Фосфины—безцвѣтныя жидкости, отличающіяся рѣзкимъ, одуряющимъ запахомъ; триметилфосфинъ въ очень разведенномъ состояніи имѣетъ запахъ гіацинтовъ.

Способы образованія. При дѣйствіи галоидныхъ алкиловъ на PH_3 получаются только третичные фосфины и фосфоніевыя основанія. Первичные и вторичные фосфины образуются нагрѣваніемъ іодистаго фосфонія PH_4J съ $R.Cd$ и окисью цинка.

Арсины.

80. Первичные и вторичные арсины $H_2AsC_nH_{2n+1}$ и $HAs(C_nH_{2n+1})_2$ получаются возстановленіемъ моно- и диметилмышьяковой кислоты $CH_3HAsO.OH$ и $(CH_3)_2AsO.OH$ съ помощью цинковой амальгамы и соляной кислоты. Какъ тѣ, такъ и другіе арсины сразу окисляются на воздухѣ. Третичные арсины подъ вліяніемъ воды не превращаются въ основанія. Они образуются при дѣйствіи цинкорганическихъ соединеній на $AsCl_3$, а также изъ мышьяковистаго натрія и іодистыхъ алкиловъ:

$$AsNa_3 + 3C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3NaJ.$$

Тетразамѣщенныя *арсоніевыя основанія*, получаемыя присоединеніемъ галоиднаго алкила къ третичному арсину и обработкой полученнаго галоиднаго соединенія гидратомъ окиси серебра, имѣютъ весьма сильныя основныя свойства.

Наиболѣе хорошо изслѣдованными соединеніями мышьяка являются *соединенія какодиловыя*, названныя такъ Бунзеномъ, открывшимъ ихъ, благодаря ихъ отвратительному запаху. Подъ названіемъ какодилъ разумѣютъ одноэначную группу атомовъ $\frac{CH_3}{CH_3}>As-$. *Окись какодила* $[(CH_3)_2As]_2O$ получается при перегонкѣ мышьяковистаго ангидрида съ уксуснокислымъ каліемъ или натріемъ. Изъ окиси какодила готовятся всѣ другія соединенія какодила; такъ, напримѣръ, хлористый какодилъ образуется при нагрѣваніи окиси какодила съ соляной кислотой

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2HCl = 2(CH_3)_2AsCl + H_2O.$$

Стибины.

Для сурьмы получаются *третичные стибины* и *тетразамѣщенныя стибоніевыя основанія*. Первыя очень легко окисляются: они воспламеняются, напримѣръ, уже на воздухѣ; послѣдніе въ такой же степени сильныя основанія, какъ и аналогичныя соединенія N, P и As. Здѣсь извѣстно также соединеніе $Sb(CH_3)_5$, пентазамѣщенное; между тѣмъ какъ у азота соотвѣтствующее соединеніе, повидимому, не способно существовать.

Висмутины.

Висмутъ не даетъ водороднаго соединенія; однако *третичные висмутины* извѣстны, напримѣръ, $(C_2H_5)_3Bi$. Но такія соединенія весьма неустойчивы; при нагрѣваніи они взрываютъ. Они не могутъ присоединять галоиднаго алкила, потому и неизвѣстны аналогичныя аммоніевымъ основанія.

II. Соединенія алкиловъ съ элементами группы углерода.

81. Элементы, стоящіе въ одной и той же группѣ періодической системы, распадаются на два отдѣла. Элементы одного имѣютъ болѣе электроположительный характеръ, образуя основанія, элементы другого болѣе электроотрицательный кислотный характеръ. Въ группѣ углерода къ первымъ принадлежатъ: титанъ, цирконій и торій; къ числу вторыхъ—углеродъ, кремній, германій, олово и свинецъ. У послѣдняго элемента однако электроотрицательныя свойства сильно ослаблены. Оказалось, что вообще *только тѣ элементы, которые принадлежатъ къ электроотрицательной группѣ, способны давать соединенія съ углеводородными остатками*. Поэтому Менделѣевъ въ 1870 г. могъ предсказать относительно неизвѣстнаго въ то время германія по мѣсту, которое долженъ былъ бы занимать этотъ элементъ въ періодической системѣ, что можно получить органическія производныя этого элемента; это предсказаніе позднѣе было подтверждено Винклеромъ, открывшимъ названный элементъ. Напротивъ, для титана, относящагося къ электроположительному отдѣлу и аналогичнаго во многихъ отношеніяхъ съ кремніемъ, не удалось приготовить такого рода соединенія.

Элементы кремній, германій, олово и свинецъ, подобно углероду, четырехзначны. особенно для кремнія много было произведено опытовъ полученія цѣпи атомовъ этого элемента въ томъ же родѣ, какъ углеродныя цѣпи. Эти опыты оказываются неудачными; удалось получить лишь цѣпи съ тремя атомами кремнія. Насколько до сихъ поръ извѣстно, у атомовъ кремнія, слѣдовательно, отсутствуетъ способность соединяться массой другъ съ другомъ, какъ это имѣетъ мѣсто у углерода. Въ силу такого недостатка невозможна „химія кремнія", аналогичная „химіи углерода".

Соединенія кремнія обнаруживаютъ аналогичный характеръ съ углеродистыми соединеніями одинаковаго строенія. Извѣстны, напримѣръ, $Si(C_2H_5)_4$—*кремнійэтилъ, аналогичный* $C(C_2H_5)_4$, *тетраэтилметану*; оба соединенія—жидкости, которыя при обыкновенной температурѣ не реагируютъ ни съ дымящей азотной, ни съ дымящей сѣрной кислотой. Съ хлоромъ оба даютъ продукты замѣщенія. Соединеніе $(C_2H_5)_3SiH$—*силикогептанъ* имѣетъ запахъ нефти, подобно $(C_2H_5)_3CH$—триэтилметану.

Изъ органическихъ соединеній олова Попе приготовилъ такія, въ которыхъ атомъ олова связанъ съ четырьмя различными группами, которыя слѣдовательно, заключаютъ асимметрическій атомъ олова. Ему удалось также расщепить ихъ на оптическіе компоненты.

III. Металлорганическія соединенія.

82. При нагрѣваніи іодистаго этила съ цинкомъ сперва образуется бѣлое кристаллическое соединеніе C_2H_5JZn; при болѣе сильномъ нагрѣваніи получается ZnJ_2 и $Zn(C_2H_5)_2$:

$$2C_2H_5ZnJ = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Такія соединенія можно перегонять; это нужно производить въ аппаратѣ, изъ котораго вытѣсненъ (напр., водородомъ) воздухъ, такъ какъ цинкорганическія соединенія на воздухѣ моментально воспламеняются.

Цинкорганическія соединенія — безцвѣтныя жидкости, тяжелѣе воды. *цинкметилъ* кипитъ 46°, *цинкэтилъ* 118°, *цинкпропилъ* 146°.

При дѣйствіи цинкорганическаго соединенія на галоидные алкилы образуются *углеводороды*:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\boxed{Zn + \begin{matrix}J\\J\end{matrix}}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = ZnJ_2 + 2\,CH_3.CH_3.$$

Галоиды очень бурно реагируютъ съ цинкорганическими соединеніями, образуя галоидные алкилы.

Натрій-или калій-органическія соединенія образуются дѣйствіемъ натрія или калія на цинкорганическія соединенія. Растворяясь въ послѣднихъ, они выдѣляютъ эквивалентное количество цинка. Въ чистомъ состояніи они неизвѣстны, а только въ растворѣ цинкорганическаго соединенія.

Весьма замѣчательныя магнійорганическія соединенія были недавно открыты Гриньяромъ. Если стружки магнія смѣшать съ совершенно сухимъ эфирнымъ растворомъ іодюра $R.J$ (одна молекула послѣдняго на одинъ пай магнія), то наступаетъ реакція съ такимъ разогрѣваніемъ, что эфиръ начинаетъ кипѣть. Если взять достаточное количество эфира, то металлъ сполна переходитъ въ растворъ, при-

чемъ получается соединеніе $C_n H_{2n+1}-Mg-J$. Это тѣло содержитъ въ связанномъ состояніи одну молекулу эфира, потому что послѣ отгонки растворителя остатокъ еще содержитъ одну молекулу эфира. Впрочемъ можно получать соединенія $R.Mg.X$ (X=галоидъ) и свободными отъ эфира, если галоидное соединеніе смѣшать съ какимъ нибудь другимъ растворителемъ (какъ бензолъ, петролейный эфиръ и др.) прибавить стружекъ магнія и вызвать реакцію малыми количествами какого нибудь третичнаго амина или же эфира; значитъ, эти вещества дѣйствуютъ, какъ катализаторы. Въ дальнѣйшемъ мы увидимъ, что приготовленные согласно предыдущему описанію эфираты магнія (на воздухѣ не воспламеняются) очень удобны для синтеза вторичныхъ и третичныхъ алкоголей и могутъ также примѣняться для другихъ синтетическихъ цѣлей. (См. **86** и **111**).

Водой магнійорганическія соединенія разлагаются по уравненію

$$C_n H_{2n+1}MgCl + H_2O = C_n H_{2n+2} + Mg(OH)Cl.$$

Образуются насыщенные углеводороды.

Нитрилы и изонитрилы.

83. При нагрѣваніи іодистаго этила съ ціанистымъ каліемъ равно какъ при дестилляціи этилосѣрнокислаго калія съ ціанистымъ каліемъ получается жидкость съ весьма непріятнымъ запахомъ. Если ее подвергнуть перегонкѣ, то она раздѣляется на двѣ фракціи, изъ которыхъ каждая представляетъ соединеніе съ формулой C_3H_5N. Одно изъ нихъ, *этилкарбиламинъ*, кипитъ 78° и сохраняетъ ужасный запахъ первоначальной жидкости; другая, *ціанистый этилъ*, кипитъ 97° и послѣ очищенія имѣетъ запахъ, не столь рѣзкій, и даже, пожалуй пріятный.

Отношеніе этихъ изомеровъ къ минеральнымъ кислотамъ совершенно различно; этилкарбиламинъ уже при обыкновенной температурѣ измѣняется ими; непріятный запахъ исчезаетъ, и вещество, которое сперва отдѣлялось надъ кислотой въ видѣ маслянистаго слоя, сполна растворяется въ ней. При перегонкѣ изъ этого раствора можно получить *муравьиную кислоту*, CH_2O_2, а если къ остатку отъ дестилляціи прибавить ѣдкаго кали и снова перегонять, то переходитъ *этиламинъ*, откуда выходитъ, что азотъ этого соединенія C_3H_5N связанъ непосредственно съ этильной группой:

$$C_3H_5N + 2H_2O = \underset{\text{муравьиная к.}}{CH_2O_2} + C_2H_5NH_2.$$

Ціанистый этилъ хотя также разлагается минеральными кислотами, но при обыкновенной температурѣ медленно, при кипяченіи скорѣе. Если по окончаніи реакціи (которая производится въ колбѣ съ вертикально поставленнымъ холодильникомъ) дестиллировать продуктъ, то перегоняется *пропіоновая кислота* $C_3H_6O_2$, т.-е. кислота, содержащая столько же углеродовъ, сколько въ первоначальномъ соединеніи C_3H_5N. Если и здѣсь къ остатку прибавить щелочи и снова перегонять, то

дестиллятъ опять таки содержитъ летучее основаніе—*аммiакъ*. Слѣдовательно, азотъ въ ціанистомъ этилѣ не можетъ быть непосредственно связанъ съ радикаломъ:

$$C_2H_5N + 2H_2O = C_3H_6O_2 + NH_3.$$
пропіоновая к.

Итакъ, мы приходимъ къ заключенію, что въ соединенія съ болѣе низкой точкой кипѣнія азотъ непосредственно связанъ съ углеродомъ и что три углерода не могутъ быть всѣ связаны непосредственно другъ съ другомъ, такъ какъ одинъ углеродный атомъ очень легко отщепляется въ формѣ муравьиной кислоты. Въ вышекипящемъ соединеніи, напротивъ того, должна быть цѣпь изъ трехъ углеродныхъ атомовъ (такъ какъ она встрѣчается и въ пропіоновой кислотѣ), а азотъ связанъ не прямо съ этиломъ. Если изобразить эти отношенія съ помощью структурныхъ формулъ, то подходящими оказываются слѣдующія:

$$\text{I. } C_2H_5 - NC \text{ и II. } C_2H_5 - CN;$$

группа CN должна въ нихъ содержаться уже по самому способу образованія.

Соединенія съ строеніемъ I носятъ названіе *карбиламиновъ* или *изонитриловъ*, соединеніе II формулы называются *ціанистыми* или *нитрилами*.

Первые называются по радикалу, содержащемуся въ нихъ, *метилкарбиламинъ*, *этилкарбиламинъ* и т. д., послѣдніе обозначаются: *ціанистый метилъ* и т. д. или нитрилъ кислоты, которая можетъ получиться изъ него; слѣдовательно, $CH_3.CN$ называется *ацетонитрилъ*, $C_2H_5.CN$—*пропіонитрилъ* и т. д.

Структура группъ $-NC$ и $-CN$ заслуживаетъ еще одного особеннаго замѣчанія. Представляютъ ихъ, какъ $-\overset{V}{N}\equiv C$ и $-C\equiv\overset{III}{N}$; значитъ, въ одномъ случаѣ принимаютъ четверную, въ другомъ тройную связь между C и N. Позже (**127—130**) будетъ разъяснена причина, почему отдаютъ предпочтеніе такому представленію передъ структурой, въ родѣ, напримѣръ, $-C-N=$, въ которой встрѣчаются свободныя единицы сродства.

Нѣкоторые химики, именно Н е ф ъ, принимаютъ въ карбиламинахъ двузначный углеродъ, т. е. группу $-\overset{III}{N}=\overset{II}{C}$.

Карбиламины (изонитрилы)

84. образуются, какъ главный продуктъ, при взаимодѣйствіи іодюровъ съ ціанистымъ *серебромъ*. Для этихъ соединеній существуетъ, впрочемъ, еще другой способъ образованія, по которому они получаются безъ примѣси нитриловъ, именно, дѣйствіе ѣдкаго кали и хлороформа на первичные амины, напримѣръ:

$$C_2H_5N\boxed{H_2} + C\boxed{HCl_3} + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + C_2H_5.NC.$$

Благодаря крайне рѣзкому запаху карбиламиновъ этотъ способъ образованія является *весьма чувствительной реакціей на первичные амины*, потому что въ силу вышеприведеннаго уравненія вторичные и третичные амины не могутъ давать карбиламиновъ. Въ самомъ дѣлѣ, уравненіе требуетъ, чтобы были налицо еще *два* водорода, непосредственно связанные съ азотомъ амина.

Карбиламины — безцвѣтныя жидкости, весьма устойчивыя по отношенію къ щелочамъ. Кислотами они разлагаются, причемъ образуются первичные амины и муравьиная кислота. Въ эфирномъ растворѣ, обработанные сухимъ HCl, они даютъ неустойчивые продукты присоединенія, напримѣръ: $2CH_3NC.3HCl$.

Нитрилы

85. образуются, какъ главный продуктъ, при дѣйствіи ціанистаго *калія* на галоидныя производныя углеводородовъ $R.Gd$ или при сухой перегонкѣ той же соли съ калійной солью кислыхъ эфировъ сѣрной кислоты. Вмѣсто ціанистаго калія съ удобствомъ примѣняютъ желтую кровяную соль $K_4Fe(CN)_6$.

Другой способъ полученія придется разсмотрѣть позднѣе (106). Кромѣ того нитрилы можно получать дѣйствіемъ щелочнаго раствора брома (такъ наз. *бромноватистая щелочь*) на первичные амины (Реакція Гофмана). Этотъ процессъ происходитъ по слѣдующимъ уравненіямъ:

$$C_7H_{13}CH_2NH_2+2Br_2+2NaOH=C_7H_{13}CH_2.NBr_2+2NaBr+2H_2O$$

$$C_7H_{13}C|\overline{H_2}|N|\overline{Br_2}|+2NaOH=C_7H_{13}CN+2NaBr+2H_2O.$$

Реакція хорошо протекаетъ только у высшихъ членовъ ряда первичныхъ аминовъ.

Нитрилы представляютъ собой жидкости съ уд. вѣсомъ приблизительно 0.8 и имѣютъ своеобразный запахъ; низшіе члены растворимы въ водѣ; нагрѣваніемъ какъ съ кислотами, такъ и со щелочами они переводятся въ жирныя кислоты (съ тѣмъ же самымъ числомъ углеродовъ) и амміакъ; такой процессъ называется *омыленіемъ*. $R.CN$ обладаютъ способностью присоединять многія вещества; при этомъ многократная связь между углеродомъ и азотомъ переходитъ въ простую. Примѣромъ такого присоединенія является присоединеніе водорода:

$$C_2H_5.CN+4H=C_2H_5.CH_2.NH_2.$$

При этомъ образуется первичный аминъ со столькими же атомами углерода.

Для возстановленія, которое даетъ хорошіе выходы прежде всего у высшихъ членовъ, вносятъ натрій въ кипящую смѣсь нитрила и абсолютнаго алкоголя. Относительно другихъ продуктовъ присоединенія нитриловъ см. **105**.

Кислоты $C_nH_{2n}O_2$ (Жирныя кислоты).

86. Какъ замѣчено въ **82**, при дѣйствіи натрія на цинкорганическое соединеніе образуется растворъ натрійорганическаго соединенія

въ цинкорганическомъ. Если въ него пропускать сухой углекислый газъ, то получается натровая соль кислоты, содержащей въ себѣ однимъ углеродомъ больше, чѣмъ въ исходномъ алкилѣ. Изъ натрійметила образуется уксуснокислый натрій $C_2H_3O_2Na$. Чтобы дать себѣ отчетъ относительно теченія этого процесса, можно допустить слѣдующее представленіе. Натрій, оставляя радикалъ, дѣйствуетъ на CO_2 такимъ образомъ, что соединяется съ однимъ атомомъ кислорода (такъ какъ обладаетъ сильнымъ стремленіемъ къ соединенію съ кислородомъ). Благодаря этому $C\langle\!\langle^{O}_{O}$ переходитъ въ $-C\lessgtr^{O}_{ONa}$.

Такъ какъ у углерода послѣдней группы имѣется одна свободная единица сродства, и углеводородная группа, вслѣдствіе отщепленія Na, имѣетъ въ распоряженіи точно также одну свободную единицу сродства, то обѣ группы, какъ можно допустить, соединяются, давая:

$$C_nH_{2n+1}-C\lessgtr^{O}_{ONa}.$$

Аналогично этому образуются кислоты изъ галоидныхъ магнійорганическихъ соединеній (ср. 82) Гриньяра; это можно наглядно представить слѣдующими уравненіями:

$$CH_3MgBr + CO_2 = CO\begin{matrix}/OMgBr\\ \backslash CH_3\end{matrix}$$

продуктъ присоединенія.

Этотъ продуктъ присоединенія разлагается водой слѣдующимъ образомъ.

$$CO\begin{matrix}/OMgBr\\ \backslash CH_3\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}/OH\\ \backslash CH_3\end{matrix} + MgBrOH.$$

Согласно такому пониманію теченія реакціи, кислоты $C_nH_{2n}O_2$ должны содержать группу $-C\lessgtr^{O}_{OH}$, связанную съ радикаломъ. Это представленіе подтверждается различными другими способами образованія.

Во-первыхъ, можно указать на синтезъ этихъ кислотъ, который состоитъ въ дѣйствіи іодистыхъ алкиловъ на ціанистый калій и послѣдующемъ омыленіи образовавшагося нитрила.

Омыленіе сводится къ присоединенію воды, которое можетъ происходить только въ группѣ $-C\equiv N$, при чемъ нарушаются связи между углеродомъ и азотомъ. Дѣло въ томъ, что если бы оно происходило гдѣ-нибудь въ другомъ мѣстѣ нитрила $CH_3.CH_2.CH_2...CN$, то углеродная цѣпь должна была бы разорваться; слѣдовательно, изъ нитрила не могла бы получаться кислота съ тѣмъ же самымъ числомъ углеродныхъ атомовъ. Омыленіе даетъ кислоту и аммiакъ, что можно представлять себѣ слѣдующимъ образомъ:

Молекулы воды расщепляются на H и OH; гидроксилъ отходитъ къ углероду, а водородъ къ азоту. Если это повторяется три

раза, то азотъ переходитъ въ амміакъ и три связи между углеродомъ и азотомъ, существовавшія въ нитрилѣ, уничтожаются:

$$CH_3.C\begin{matrix}\diagup OHH \diagdown \\ - OHH - \\ \diagdown OHH \diagup\end{matrix}N.$$

Образовавшаяся кислота имѣетъ, впрочемъ, формулу не $CH_3.CO_3H_3$, а CH_3COOH, то есть на одну молекулу воды меньше. Но если $CH_3.CO_3H_3$ отдаетъ одну молекулу воды, то получается $CH_3.C\begin{matrix}OH \\ OH \\ OH\end{matrix} = CH_3.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$, другими словами, тѣло, заключающее въ себѣ *карбоксильную группу*.

Это объясненіе зиждется на допущеніи промежуточнаго соединенія съ тремя гидроксилами. Такія тѣла неизвѣстны. Несмотря на это, такое допущеніе нельзя назвать необоснованнымъ, такъ какъ извѣстны соединенія, такъ называемые *ортоэфиры*, напримѣръ, $CH_3.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ - OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ (см. **155**).

Далѣе, кислоты образуются дѣйствіемъ окиси углерода на алкоголяты при высокой температурѣ; напримѣръ,

$$CH_3.ONa + CO = CH_3.COONa.$$

Необходимо будетъ представить, что $CH_3.ONa$, расщепляясь на CH_3 и ONa, присоединяется къ CO.

Въ **49** и **50** было уже упомянуто, что путемъ окисленія первичныхъ алкоголей получаются кислоты $C_nH_{2n}O_2$ съ тѣмъ же самымъ числомъ углеродовъ.

Высшіе члены первичныхъ алкоголей можно также перевести въ кислоты, нагрѣваніемъ съ натронной известью, при чемъ освобождается водородъ:

$$\underset{\text{стеариловый алкоголь}}{C_{17}H_{35}.CH_2OH} + NaOH = \underset{\text{стеариновая к.}}{C_{17}H_{35}.COONa} + 2H_2.$$

Присутствіе гидроксильной группы въ карбоксилѣ вытекаетъ на основаніи реакціи съ пятихлористымъ фосфоромъ, который, какъ и у алкоголей, замѣщаетъ при этомъ OH на Cl.

Въ кислотахъ этого ряда одинъ водородъ можетъ замѣщаться металломъ. Такъ какъ водородъ карбоксильной группы, поскольку онъ находится подъ вліяніемъ кислорода, занимаетъ особое положеніе, то a priori можно предполагать, что замѣщаться будетъ *этотъ* именно водородъ. Не трудно представить доказательство въ пользу этого. Если, напримѣръ, на уксуснокислое серебро подѣйствовать іодистымъ этиломъ, то получается этиловый эфиръ уксусной кислоты. Если бы серебро входило въ метильную группу, то должна была бы получаться масляная кислота.

87. *Низшіе* члены этого ряда кислотъ при обыкновенной температурѣ жидки, могутъ перегоняться безъ разложенія и въ чистомъ видѣ обладаютъ въ высшей степени жгучимъ, интенсивно кислымъ запахомъ; съ водой они смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ. *Средніе* члены (C_4 до C_9) имѣютъ непріятный прогорклый запахъ, маслянистую консистенцію и съ водой смѣшиваются не во всѣхъ пропорціяхъ. *Высшіе* члены, начиная отъ C_{10}, при обыкновенной температурѣ тверды, лишены запаха, походятъ на параффинъ, въ водѣ нерастворимы и при обыкновенномъ давленіи не перегоняются безъ разложенія. Въ алкоголѣ и эфирѣ всѣ эти кислоты легко растворимы. За исключеніемъ перваго члена (муравьиная кислота) всѣ очень устойчивы по отношенію къ окислителямъ.

Кислоты разсматриваемаго ряда обыкновенно называютъ общимъ именемъ „жирныя кислоты“, потому что высшіе члены могутъ получаться изъ жировъ. Многія жирныя кислоты встрѣчаются въ природѣ въ свободномъ состояніи или въ формѣ сложныхъ эфировъ. Какъ съ теоретической, такъ и съ технической стороны онѣ представляютъ громадное значеніе.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены названія, формулы и нѣкоторыя физическія константы для кислотъ $C_nH_{2n}O_2$ съ нормальнымъ строеніемъ.

Названіе.	Формула.	Точка плавленія.	Точка кипѣнія.	Уд. вѣсъ.
Муравьиная к.	CH_2O_2	+8.3°	101°	1.231 (10°).
Уксусная „	$C_2H_4O_2$	+16.598°	118°	1.0515 (15°).
Пропіоновая „	$C_3H_6O_2$	—22°	141°	0.9985 (14°).
Масляная „	$C_4H_8O_2$	—7.9°	162°	0.9599 (19.1°).
Валерьяновая „	$C_5H_{10}O_2$	—58.5	186°	0.956 (0°).
Капроновая „	$C_6H_{12}O_2$	—1.5°	205°	0.945 (0°).
Энантовая „	$C_7H_{14}O_2$	—10.5°	223°	0.9186 (17.2°).
Октиловая „	$C_8H_{16}O_2$	+16.5°	237.5°	0.9100 (20°).
Пеларгоновая „	$C_9H_{18}O_2$	+12.5°	254°	0.911 (при т. пл.).
Каприновая „	$C_{10}H_{20}O_2$	+31.4°	269°	0.930 (37°).
Пальмитиновая „	$C_{16}H_{32}O_2$	62.618°		
Маргариновая „	$C_{17}H_{34}O_2$	60°		
Стеариновая „	$C_{18}H_{36}O_2$	69.32°		

Въ то время, какъ точки кипѣнія правильно повышаются съ числомъ *C*-атомовъ въ молекулѣ, точки плавленія кислотъ съ четнымъ числомъ *C* лежатъ выше, чѣмъ у двухъ сосѣднихъ съ нечетнымъ числомъ. Прилагаемый графическій чертежъ (Рис. 30) даетъ объ этомъ очень ясное представленіе. Тоже самое явленіе можно наблюдать и въ нѣкоторыхъ другихъ гомологическихъ рядахъ.

Очень часто приходится разсматривать группу атомовъ, которая остается, если представить, что гидроксилъ отнятъ отъ жирной кислоты. Такой остатокъ, неизвѣстный самъ по себѣ, называется по имени кислоты, при чемъ названію придаютъ окончаніе „ил“, значитъ

$H.CO$ *формилъ* (отъ acidum formycicum)
$H_3C.CO$ *ацетилъ* (отъ acidum aceticum)
$C_2H_5.CO$ *пропіонилъ*;
и такимъ же образомъ $C_3H_7.CO$ *бутирилъ*, $C_4H_9.CO$ *валерилъ* и т. д.

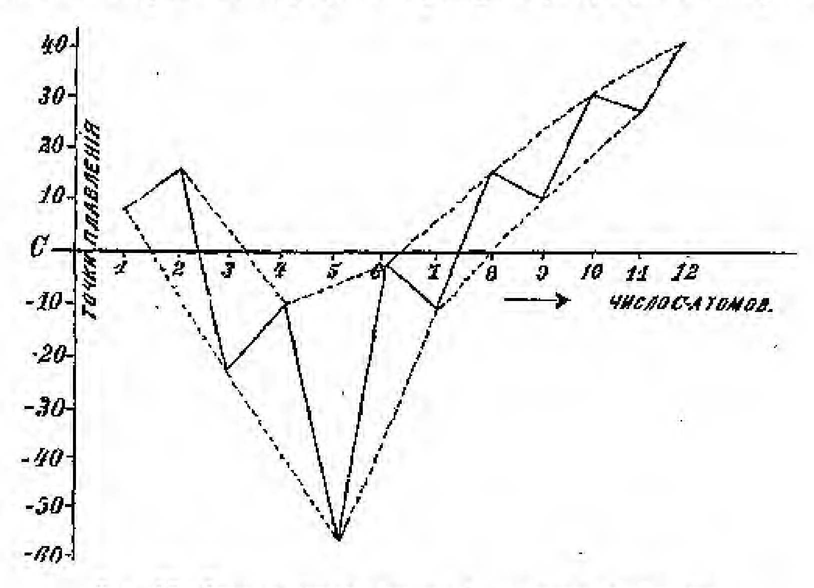


Рис. 30. Кривая точекъ плавленія у жирныхъ кислотъ.

Муравьиная кислота, $H.COOH$.

88. Муравьиная кислота получила свое названіе отъ нахожденія въ тѣлѣ муравьевъ. Она можетъ быть получена пропусканіемъ CO въ натронную известь при 210° (**86**), что слѣдовательно, представляетъ синтезъ этой кислоты изъ ея элементовъ, такъ какъ окись углерода и натронная известь обѣ могутъ получаться синтетически. Синтезъ муравьинокислаго калія состоитъ въ дѣйствіи двуокиси углерода на водородистый калій:

$$KH + CO_2 = HCOOK.$$

Впрочемъ, обычный способъ приготовленія ея иной (**157**). Также окисленіе метиловаго алкоголя приводитъ въ той же самой кислотѣ. Чистая муравьиная кислота представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ жгучимъ запахомъ. Соли муравьиной кислоты всѣ растворимы въ водѣ, нѣкоторыя, впрочемъ, трудно.

Муравьиная кислота отличается отъ своихъ высшихъ гомологовъ легкою окисляемостью, при чемъ получается углекислота и вода, и своей способностью разлагаться съ отщепленіемъ воды. Въ силу перваго свойства она обладаетъ возстановительной способностью. Если, напримѣръ, къ водному раствору муравьиной кислоты прибавить немного окиси ртути, то получается растворъ муравьинокислой окиси ртути, который, будучи отфильтрованъ отъ избытка окиси ртути, при нагрѣваніи выдѣляетъ CO_2 и даетъ ртутную соль закиси, а при дальнѣйшемъ нагрѣваніи даетъ осадокъ металлической ртути:

$$Hg\frac{\overline{OOCH + H}|COO}{OOCH \quad HCOO} Hg = 2HgOOCH + CO_2 + HCO_2H$$

соль окиси. соль закиси.

$$Hg|\overline{OOCH + H}|COOHg = 2Hg + CO_2 + H.COOH.$$

соль закиси.

Слѣдовательно, благодаря этому процессу, освобождается одна половина муравьиной кислоты, первоначально находившейся въ соли, а другая окисляется. Совершенно аналогичная реакція происходитъ при нагрѣваніи раствора серебряной соли муравьиной кислоты, при чемъ осаждается металлическое серебро и также освобождается половина кислоты.

Муравьиная кислота при нагрѣваніи съ концентрированной сѣрной кислотой даетъ воду и окись углерода:

$$H|\overline{CO}|OH = H_2O + CO.$$

То же самое бываетъ, если въ водный растворъ кислоты внести тонкій порошокъ металлическаго родія. Въ такомъ случаѣ разложеніе наступаетъ уже при обыкновенной температурѣ. Такимъ образомъ здѣсь родій дѣйствуетъ, какъ ускоряющій катализаторъ. Однако, такъ какъ катализаторъ вообще не можетъ вызывать ни одной реакціи, которая не происходитъ сама по себѣ [1]), то отсюда необходимо заключить, что муравьиная кислота сама по себѣ претерпѣваетъ расщепленіе на воду и окись углерода, хотя оно настолько медленно, что кислота кажется вполнѣ прочной. Аналогичное отношеніе можно допустить у весьма многихъ органическихъ соединеній.

Легкая окисляемость этой кислоты не повторяется у ея гомологовъ. Такимъ образомъ, муравьиная кислота, какъ первый членъ ряда кислотъ, отличается по нѣкоторымъ свойствамъ отъ своихъ гомологовъ, что не разъ повторяется и въ другихъ гомологическихъ рядахъ.

Уксусная кислота, $C_2H_4O_2$.

89. Это соединеніе оказывается наиболѣе давно извѣстной кислотой; технически она получается двумя способами:

a) Окисленіемъ на воздухѣ разведеннаго алкоголя, вина, пива и др.; при этомъ получается *уксусъ*. Бактеріи (Bact. aceti) въ процессѣ дыханія окисляютъ алкоголь въ уксусную кислоту, поэтому процессъ нужно регулировать такимъ образомъ, чтобы бактеріи производили возможно энергичное дѣйствіе, для чего между прочимъ температуру поддерживаютъ около 35°.

При такъ наз. *скоромъ способѣ фабрикаціи уксуса* спиртовую жидкость заставляютъ медленно капать на спирально скрученныя стружки буковаго дерева, сложенныя рыхло въ вертикально стоящемъ чану (рис. 31). Выше рѣшетчатаго дна бочки просверлены отверстія (рис. 31a) въ боковыхъ стѣнкахъ, черезъ которыя поднимается токъ воздуха въ направленіи, противоположномъ

[1]) Основы неорг. химіи. В. Оствальдъ 1903 г., стр. 100, 156. *Прим. пер.*

движенію спирта. Буковыя стружки имѣютъ цѣль, придать жидкости большую поверхность для окисляющаго дѣйствія воздуха. Через изогнутую трубку *E* стекаетъ уксусъ.

b) Сухой перегонкой дерева, на что указано было уже въ **46**. Отъ прибавленія извести къ погону образуется уксуснокислая известь, изъ которой дестилляціей съ эквивалентнымъ количествомъ концентрированной соляной кислоты, получается уксусная кислота. Такъ какъ уксусная кислота очень устойчива по отношенію къ окислителямъ, то ее можно очищать, перегоняя надъ двухромовокислымъ или марганцовокислымъ каліемъ.

Безводная уксусная кислота затвердѣваетъ въ кристаллическую массу при 16.598°; на первый взглядъ она производитъ впечатлѣніе льда; отсюда и названіе *ледяная уксусная кислота*. Точка кипѣнія 118°, уд. вѣсъ 1.052 при т. плавленія; запахъ жгучій. При смѣшиваніи ея съ водой происходитъ нагрѣваніе и сжатіе. Максимумъ сжатія — при смѣшиваніи 1 молекулы уксусной кислоты съ 1 мол. воды. Въ этомъ нужно видѣть, конечно, доказательство въ пользу существованія соединенія $CH_3.CO_2H.H_2O = CH_3.C(OH)_3$ *орто-уксусной кислоты* (**86**).

Растворъ уксусной кислоты въ водѣ съ содержаніемъ кислоты около 55% имѣетъ тотъ же самый уд. вѣсъ, какъ и чистая кислота; если смѣшивать кислоту съ водой, то уд. вѣсъ сперва повышается, а при дальнѣйшемъ разжиженіи снова падаетъ. Слѣдовательно, въ такихъ смѣсяхъ нельзя опредѣлять содержаніе кислоты однимъ ареометромъ.

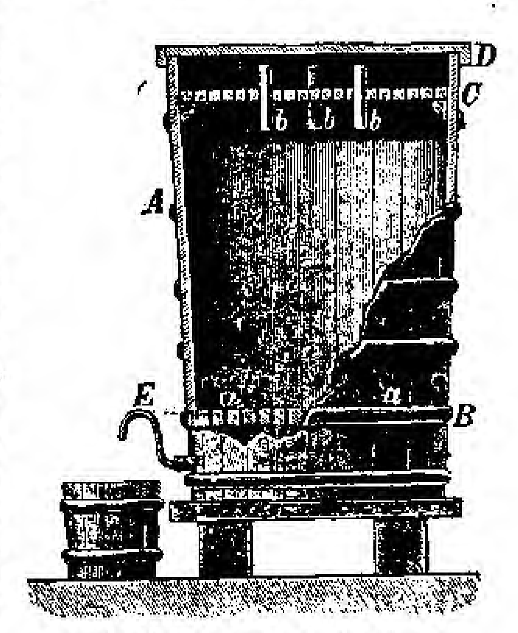


Рис. 31. Скорый способъ фабрикаціи уксуса.

Содержаніе очень крѣпкой кислоты лучше всего находить путемъ опредѣленія точки плавленія, причемъ пользуются термометромъ съ $^1/_{10}{}^0$ дѣленіями. На основаніи отношенія (12) AM=konst, гдѣ константа уксусной кислоты 39, присутствіе 1% воды (мол. вѣсъ 18) производитъ пониженіе точки замерзанія A $\frac{39}{18} = 2.16^0$. Такъ какъ термометромъ указаннаго образца легко отсчитать $^1/_{20}{}^0$, то количество воды можетъ быть опредѣлено съ точностью до $\frac{1}{2,16.20} = 0.025\%$, т.-е. съ точностью, недостижимой путемъ титрованія.

Если не требуется очень большой точности, то опредѣленіе содержанія путемъ титрованія навѣски является наилучшимъ методомъ и для разведенной уксусной кислоты.

Плотность пара уксусной кислоты (и многихъ другихъ кислотъ этого ряда), при температурѣ немного выше ея точки кипѣнія, соста-

вляетъ приблизительно вдвое больше, чѣмъ соотвѣтствуетъ формулѣ $C_2H_4O_2$; лишь около 200° она становится нормальной, (см. также **269**).

Большинство солей уксусной кислоты растворимо въ водѣ; серебряная соль трудно растворима. Если смѣшать растворъ какой-нибудь соли, напримѣръ, уксуснокислаго натрія, съ хлорнымъ желѣзомъ, то получается кровавокрасное окрашиваніе отъ образованія уксуснокислаго желѣза. (Впрочемъ подобную реакцію обнаруживаютъ муравьиная и пропіоновая кислоты). Если кипятить этотъ растворъ, то при достаточномъ разжиженіи получается краснобурый осадокъ основного уксуснокислаго желѣза $Fe\frac{C_2H_3O_2}{(OH)_2}$, между тѣмъ какъ уксусная кислота выдѣляется въ свободномъ видѣ.

Такое отношеніе служитъ реакціей на уксуснокислыя соли. Другой весьма чувствительной реакціей является образованіе окиси какодила (**80**). Вслѣдствіе ядовитыхъ свойствъ этого вещества необходимо при этомъ поступать съ осторожностью. Технически важными являются *уксуснокислый свинецъ* или свинцовый сахаръ, *основной уксуснокислый свинецъ* или свинцовый уксусъ и *уксуснокислый алюминій*. Первые служатъ для фабрикаціи свинцовыхъ препаратовъ (свинцовыя бѣлила), послѣдній въ качествѣ протравы при ситцепечатаніи.

При сухой перегонкѣ уксуснокислаго натрія (безводнаго) съ натронной известью образуется метанъ:

$$CH_3.CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Масляная кислота, $C_4H_8O_2$.

90. Называется такъ, потому что *нормальная масляная кислота* $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$ встрѣчается въ коровьемъ маслѣ въ видѣ эфира. *Изомасляная кислота* имѣетъ формулу $\frac{CH_3}{CH_3}>CH.COOH$; структура ихъ выясняется на основаніи синтеза; нормальная кислота образуется изъ *n*-іодистаго пропила, изо-кислота—изъ іодистаго изопропила

$$CH_3.CH_2.CH_2J. \longrightarrow CH_3.CH_2.CH_2.CN. \longrightarrow CH_3.CH_2.CH_2.COOH.$$

$$\frac{CH_3}{CH_3}>CHJ \longrightarrow \frac{CH_3}{CH_3}>CH.CN \longrightarrow \frac{CH_3}{CH_3}>CH.COOH.$$

Нормальная масляная кислота называется также *масляной кислотой броженія*, потому что она получается благодаря особенному виду броженія изъ сахара. Она имѣетъ крайне непріятный запахъ и очень устойчива по отношенію къ окислительнымъ средствамъ.

Натуральное коровье масло содержитъ около 4—5% нормальной масляной кислоты вмѣстѣ съ незначительными количествами другихъ летучихъ жирныхъ кислотъ (капроновая и др.). Онѣ присутствуютъ въ формѣ сложныхъ эфировъ. Такъ какъ изъ другихъ животныхъ или растительныхъ жировъ, которые употребляются для приготовленія искусственнаго коровьяго масла или маргарина, при омыленіи не получаются „летучія жирныя кислоты“, то присутствіе ихъ составляетъ самый важный признакъ, по которому отличаютъ натуральное масло отъ искусственнаго. Впрочемъ, содержаніе летучихъ жир-

ныхъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ не постоянно, но можетъ измѣняться въ очень широкихъ предѣлахъ, поэтому однимъ опредѣленіемъ ихъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ невозможно узнать смѣсь натуральнаго и искусственнаго масла, какъ таковую. Однако для этого имѣются еще другіе признаки, которые въ сомнительныхъ случаяхъ иногда могутъ обезпечивать достовѣрность заключенія.

Изомасляная кислота также имѣетъ весьма непріятный запахъ. Въ ней содержится третичный углеродъ. Опытъ показалъ, что соединенія съ такимъ третичнымъ углеродомъ легко окисляются; то же самое и здѣсь. По этому свойству легко отличить нормальную масляную кислоту отъ изо-масляной кислоты.

Кальціевыя соли этихъ двухъ кислотъ также обнаруживаютъ характерное отличіе, именно, у нормальной к. *Ca*-соль *труднѣе растворяется въ горячей водѣ, нежели въ холодной*; тогда какъ у изокислоты она подчиняется обычнымъ правиламъ, т. е. *въ горячей водѣ она болѣе растворима, чѣмъ въ холодной*. Поэтому насыщенный при 0° растворъ *Ca*-соли *n*-кислоты, при нагрѣваніи приблизительно до 80°, выдѣляетъ значительное количество соли.

Согласно *принципу подвижнаго равновѣсія* [1]) нормальный маслянокислый кальцій долженъ растворяться въ водѣ съ слабымъ выдѣленіемъ тепла, изомаслянокислый кальцій съ слабымъ поглощеніемъ тепла; это подтверждается фактически.

Высшія жирныя кислоты, $C_nH_{2n}O_2$.

91. Многія изъ высшихъ жирныхъ кислотъ встрѣчаются въ природѣ, въ особенности *пальмитиновая к.* $C_{16}H_{32}O_2$ *и стеариновая к.* $C_{18}H_{36}O_2$. Эти кислоты имѣютъ нормальныя цѣпи (доказательство см. **144**), и въ видѣ глицериновыхъ эфировъ (глицеридовъ) образуютъ главную составную часть растительныхъ и животныхъ жировъ и отсюда добываются омыленіемъ. Эта операція производится нагрѣваніемъ жировъ съ известью (**101**), или съ концентрированной сѣрной кислотой; послѣднее въ томъ случаѣ, когда нужно получить свободныя жирныя кислоты. Сѣрная кислота обусловливаетъ незначительное обугливаніе. Поэтому выдѣленныя жирныя кислоты бываютъ окрашены въ черный цвѣтъ. Для очищенія ихъ перегоняютъ въ токѣ перегрѣтаго водяного пара.

Другой способъ расщепленія жировъ на глицеринъ и жирную кислоту основывается на дѣйствіи одной энзимы, которая находится въ сѣменахъ Ricinus. Жиръ растирается съ ошелушенными и обезжиренными сѣменами и затѣмъ смѣшивается съ разведенной кислотой, напр., $^1/_{10}$ *n*-сѣрной, отчего получается эмульсія. При температурѣ 30—40° черезъ 2—3 дня выдѣляются свободныя жирныя кислоты въ особенно чистомъ состояніи, тогда какъ растворъ содержитъ глицеринъ въ концентраціи 40—50%.

Смѣсь жирныхъ кислотъ, которая получается какимъ-нибудь изъ указанныхъ способовъ, при обыкновенной температурѣ мягка. Кромѣ названныхъ двухъ кислотъ (точки плавленія ихъ 62° и 69°, а темпе-

[1]) В. Оствальдъ. Основы неорг. химіи, стр. 211. *Прим. пер.*

ратура плавленія смѣси оказывается ниже той, что вычисляется на основаніи %-наго состава смѣси), она содержитъ еще жидкую олеиновую кислоту, принадлежащую къ другому гомологическому ряду.

Отъ олеиновой кислоты освобождаются отжиманіемъ. Такимъ путемъ получаютъ твердую бѣлую массу, которая служитъ для фабрикаціи *стеариновыхъ свѣчей*. Для этой цѣли масса въ расплавленномъ состояніи смѣшивается съ небольшимъ количествомъ воска, чѣмъ предупреждается кристаллизація жирныхъ кислотъ, такъ какъ иначе свѣчи были бы очень хрупки. Затѣмъ масса выливается въ формы, въ срединѣ которыхъ натянута свѣтильня.

Щелочныя соли жирныхъ кислотъ образуютъ *мыла*. Для приготовленія ихъ жиры омыляютъ нагрѣваніемъ съ ѣдкимъ кали или натромъ. Калійное мыло жидко; оно называется зеленымъ мыломъ; стеариново-кислый и пальмитиновокислый калій сами по себѣ желтаго цвѣта, но отъ прибавленія немного индиго окрашиваются въ зеленый цвѣтъ. Калійное мыло на ряду съ калійными солями заключаетъ въ себѣ глицеринъ и много воды.

Натровое мыло твердо и выдѣляется „отсаливаніемъ", которое производится прибавленіемъ къ готовой массѣ послѣ омыленія поваренной соли въ избыткѣ. Такъ какъ натровыя соли жирныхъ кислотъ нерастворимы въ растворѣ поваренной соли, то онѣ выдѣляются въ расплавленномъ состояніи сверху надъ щелочью, (которая содержитъ также глицеринъ). Приготовленныя такимъ образомъ мыла называются *ядровыми мылами* и сполна состоятъ изъ натровыхъ солей жирныхъ кислотъ съ нѣсколькими процентами воды.

92. Моющее дѣйствіе мыла основывается на слѣдующемъ принципѣ: когда щелочная соль высшихъ жирныхъ кислотъ смѣшивается съ большимъ количествомъ воды, то она, какъ наблюдалъ уже Ш е в р е л ь въ началѣ девятнадцатаго столѣтія, расщепляется на свободную щелочь и кислоту, при чемъ послѣдняя съ другой молекулой соли соединяется въ нерастворимое вещество, которое даетъ съ водой пѣну. Легко убѣдиться въ появленіи свободной щелочи слѣдующимъ образомъ: стоитъ только къ концентрированному раствору мыла прибавить нѣсколько капель раствора фенолфталеина: жидкость остается почти безцвѣтной, но если ее сильно разбавить водой, то она принимаетъ красное окрашиваніе, такъ какъ освобождающаяся щелочь окрашиваетъ фенолфталеинъ въ красный цвѣтъ. Слѣдовательно, наступаетъ гидролитическое расщепленіе соли [1]), такъ какъ высшія жирныя кислоты представляютъ собой весьма слабыя кислоты.

Можно все-таки спросить, почему же не употребляютъ при мытьѣ свободную щелочь вмѣсто названныхъ солей. На это можно отвѣтить: если къ мылу прибавить лишь немного воды, то и образованіе свободной щелочи незначительно; при прибавленіи большого количества воды оно становится, конечно, значительнѣе; но такъ какъ именно количество воды больше, то концентрація (количество въ единицѣ объема жидкости) щелочи существенно неизмѣняется. Такимъ обра-

[1]) В. О с т в а л ь д ъ, Основы неорг. химіи, стр. 242. *Прим. пер.*

зомъ, примѣненіе мыла обусловливаетъ то, что свободная щелочь присутствуетъ въ водѣ всегда въ незначительной концентраціи, *которая регулируется сама собой*, чего, понятно, не могло бы быть при непосредственномъ примѣненіи свободной щелочи. Другое преимущество при употребленіи мыла, вмѣсто свободной щелочи, состоитъ въ томъ, что пѣна, обволакивая грязь, способствуетъ ея удаленію.

Если въ водѣ содержится нѣкоторое количество известковыхъ солей, то она не даетъ съ мыломъ пѣны; вмѣсто нея образуются бѣлые хлопьевидные осадки; они стоятъ изъ кальціевыхъ солей жирныхъ кислотъ, нерастворимыхъ въ водѣ. Такая вода называется *жесткой*, и менѣе пригодна для мытья, такъ какъ съ одной стороны не получается пѣны, съ другой стороны щелочь связывается кислотами известковыхъ солей (сѣрная, угольная кислота).

Электролитическая диссоціація.

93. Въ неорганической химіи [1]) подробно излагается, почему въ водномъ растворѣ кислотъ, основаній и солей принимается расщепленіе ихъ молекулъ на самостоятельные компоненты съ противоположнымъ электрическимъ зарядомъ, на такъ наз. іоны. Какая-нибудь кислота въ такомъ растворѣ сполна или отчасти расщепляется на положительно заряженные водородные іоны $H^{\cdot}$ (катіоны) и отрицательно заряженные аніоны, значитъ, уксусная к. на отрицательные $(CH_3COO)'$ и положительные $H^{\cdot}$-іоны. Основанія расщепляются на металлическій іонъ и отрицательно заряженный OH'-іонъ; наконецъ, соли распадаются на положительные металлическіе іоны и отрицательно заряженный кислотный остатокъ.

Въ растворѣ какого-нибудь отчасти іонизирующаго тѣла существуетъ состояніе равновѣсія, которое для одноосновной кислоты можетъ быть выражено знакомъ

$$SH \rightleftarrows S' + H^{\cdot},$$

гдѣ S означаетъ кислотный остатокъ. Если назовемъ объемъ (въ литрахъ), въ которомъ растворенъ 1 моль кислоты черезъ v и іонизированную часть черезъ α, то концентрація іоновъ будетъ $\frac{\alpha}{v}$, концентрація недиссоціированной части $\frac{1-\alpha}{v}$. Поэтому уравненіе состоянія равновѣсія для настоящаго примѣра одноосновной кислоты выразится слѣдующимъ образомъ:

$$k\frac{1-\alpha}{v} = \left(\frac{\alpha}{v}\right)^2 \text{ или } \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = k.$$

Въ этомъ уравненіи k—константа и называется *константой диссоціаціи*. Для большинства очень слабыхъ органическихъ кислотъ, оказалось, что это уравненіе, дѣйствительно, указываетъ съ большимъ при-

[1]) См. Основы неорг. химіи, В. Оствальда, ст. 186, 237.

близкенiемъ степень iонизацiи для различныхъ разжиженiй или, выражаясь иначе, правильно представляетъ связь между разжиженiемъ v и iонизацiей α. Поэтому уравненie это называютъ также *закономъ разжиженiя*.

Оствальдъ нашелъ его, растворяя 1 моль кислоты въ различныхъ количествахъ воды v и потомъ всякiй разъ опредѣляя iонизацiю путемъ измѣренiя электропроводности. Когда затѣмъ относящiяся сюда значенiя α и v были подставлены въ выраженiи $\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}$, каждый разъ для него получалось одно и то же значенie, какъ это требуетъ $k = \text{konst}$.

Такъ какъ константа очень мала, то ее обыкновенно помножаютъ на 100 и называютъ эту величину K, слѣдовательно $K = 100k$.

Ниже указывается нѣсколько примѣровъ, иллюстрирующихъ справедливость закона:

Уксусная кислота.			Пропiоновая кислота			*н*-масляная кислота.		
v	100 α	100 k	v	100 α	100 k	v	100 α	100 k
8	1.194	0.00180	8	1.016	0.00130	8	1.068	0.00144
16	1.673	0.00179	16	1.452	0.00134	16	1.536	0.00150
32	2.380	0.00182	32	2.050	0.00134	32	2.165	0.00149
64	3.33	0.00179	64	2.895	0.00135	64	3.053	0.00150
128	4.68	0.00179	128	4.04	0.00133	128	4.292	0.00150
1024	12.66	0.00177	1024	10.79	0.00128	1024	11.41	0.00144

94. Далѣе доказано, что то, что обыкновенно называютъ „силой" кислоты, тѣсно связано съ степенью ея диссоцiацiи, и притомъ, такимъ образомъ, что сильныя кислоты очень значительно, слабыя — мало диссоцiируютъ на iоны. Такъ какъ константа K растетъ и падаетъ съ величиной α, а кромѣ того не зависитъ отъ разжиженiя, то она оказывается весьма удобной величиной для обозначенiя силы кислотъ.

Для жирныхъ кислотъ, напримѣръ, K имѣетъ слѣдующiя значенiя:

Муравьиная к.	Уксусная к.	Пропiоновая к.	*н*-Масляная к.	Валерьяновая к.
$K = 0.0214$	0.0018	0.0013	0.0015	0.0016

Отсюда видно, что муравьиная кислота въ сущности сильнѣе (имѣетъ большую константу K), чѣмъ высшiе гомологи, въ чемъ опять находимъ у нея отличiе отъ остальныхъ членовъ гомологическаго ряда (**87**).

Названныя кислоты весьма слабы сравнительно съ сильными минеральными кислотами, какъ соляная и азотная. Это сразу видно при сравненiи степени ихъ iонизацiи при одномъ и томъ же разжиженiи. Для $v = 16$ соляная кислота показываетъ значенie $100\alpha = 95.55$, тогда какъ уксусная только 1.673.

Легко понять, что число 100α указываетъ, сколько процентовъ кислоты распадается на іоны.

Законъ разжиженія оказался общеприложимымъ только для слабыхъ органическихъ кислотъ. Сильныя минеральныя кислоты ему не подчиняются.

Производныя жирныхъ кислотъ, получаемыя отъ измѣненія въ карбоксилѣ.

95. Измѣненія въ карбоксильной группѣ какой нибудь кислоты можно произвести путемъ замѣны одного изъ ея атомовъ другимъ или одной изъ ея группъ какой-либо другой группой.

1. Хлорангидриды.

Гидроксильная группа карбоксила замѣщается хлоромъ; значитъ, образуется группа—$COCl$. Хлорангидриды получаются дѣйствіемъ PCl_5 или PCl_3 (а также $POCl_3$) на жирныя кислоты:

$$3C_nH_{2n+1}.COOH + 2PCl_3 = 3C_nH_{2n+1}.COCl + P_2O_3 + 3HCl.$$

Что, дѣйствительно, здѣсь гидроксилъ замѣняется хлоромъ, видно по той легкости, съ которой эти хлорангидриды обратно даютъ жирныя кислоты; у низшихъ членовъ это происходитъ непосредственно отъ соприкосновенія съ водой. Этого не могло бы быть, если бы хлоръ становился въ радикалѣ кислотъ, потому что хлористыя производныя углеводородовъ не реагируютъ съ водой при обыкновенной температурѣ.

Хлорангидриды этого ряда, по крайней мѣрѣ низшіе члены, представляютъ собой жидкости съ рѣзкимъ запахомъ, раздражающимъ слизистыя оболочки. Хлорангидридъ муравьиной кислоты неизвѣстенъ; *хлористый ацетилъ* $CH_3.COCl$ дымитъ на воздухѣ, можетъ перегоняться безъ разложенія, кипитъ при 55° и имѣетъ уд. вѣсъ 1.13 при 0°.

Хлорангидриды и спеціально хлористый ацетилъ составляютъ важное вспомогательное средство для открытія гидроксильныхъ групъ въ органическихъ соединеніяхъ; потому что послѣднія реагируютъ съ хлорангидридами по совершенно общей схемѣ, образуя ацетильныя производныя. Напримѣръ, съ алкоголями хлористый ацетилъ легко даетъ сложныя эфиры:

$$R.O\boxed{H + Cl}OC.CH_3 = RO.OC.CH_3 + HCl.$$

Тѣла, испытываемыя на присутствіе гидроксила, оставляютъ стоять нѣкоторое время съ хлористымъ ацетиломъ или слегка подогрѣваютъ смѣсь. Образовалось ли въ такомъ случаѣ ацетильное производное, узнаютъ по анализу продукта реакціи или же по тому, что послѣдній при омыленіи даетъ уксусную кислоту.

Меркаптаны также реагируютъ съ хлорангидридами, давая ацетильныя соединенія.

2. Ангидриды кислотъ.

96. Они образуются при дѣйствіи хлорангидридовъ на щелочныя соли жирныхъ кислотъ.

$$CH_3.CO.\underline{Cl + Na}.O.OC.CH_3 = O < \begin{matrix} OC.CH_3 \\ OC.CH_3 \end{matrix} + NaCl$$

ангидридъ уксусной к.

Хлорангидриды можно представлять себѣ, какъ смѣшанные ангидриды соляной кислоты и жирной кислоты; съ такимъ представленіемъ согласуется ихъ образованіе изъ газообразной соляной кислоты плюсъ жирная кислота въ присутствіи P_2O_5, какъ водоотнимающаго средства. Существуютъ также смѣшанные ангидриды жирныхъ кислотъ, однако уже при перегонкѣ они распадаются на андигриды обѣихъ кислотъ.

Ангидриды представляютъ собой жидкости съ непріятнымъ ѣдкимъ запахомъ. Онъ растворяется при обыкновенной температурѣ приблизительно въ десятерномъ количествѣ воды и въ этомъ растворѣ медленно превращается въ уксусную кислоту, въ противоположность хлористому ацетилу, который отъ воды сразу превращается съ бурной реакціей въ уксусную и соляную кислоту. *Ангидридъ уксусной кислоты* кипитъ при 137° и при 20° имѣетъ уд. вѣсъ 1.073. Точно такимъ же образомъ, какъ хлористый ацетилъ, онъ служитъ реактивомъ на гидроксильную группу. Ангидридъ муравьиной кислоты неизвѣстенъ.

3. Сложные эфиры.

97. Сложные эфиры образуются дѣйствіемъ хлорангидридовъ и ангидридовъ на алкоголи. При непосредственномъ дѣйствіи кислотъ на алкоголи они также образуются, крайне медленно при обыкновенной, гораздо скорѣе при повышенной температурѣ:

$$CH_3.CO_2H + HOC_2H_5 = CH_3.CO_2.C_2H_5 + H_2O;$$

кромѣ того, они получаются дѣйствіемъ іодюровъ $R.J$ на серебряную соль кислоты.

Особый способъ приготовленія, часто употребляемый, состоитъ въ слѣдующемъ: смѣсь абсолютнаго алкоголя и безводной кислоты насыщается сухимъ хлористоводороднымъ газомъ и спустя нѣкоторое время выливается въ воду. Образовавшійся эфиръ, мало растворимый въ водѣ, выдѣляется въ такомъ случаѣ въ видѣ масла. Относительно такого образованія эфира можно составить себѣ слѣдующее представленіе. Хлористый водородъ реагируетъ съ жирной кислотой, выдѣляя воду и образуя весьма малое количество хлорангидрида:

$$CH_3.COOH + HCl = CH_3.COCl + H_2O.$$

Каждая образовавшаяся молекула хлорангидрида встрѣчаетъ, между тѣмъ, согласно вышеприведенному уравненію, эквивалентное количество воды, съ которой онъ можетъ обратно превращаться въ жирную кислоту и соляную кислоту, а также нѣкоторое, такъ сказать, безконечное количество молекулъ алкоголя, съ которыми можетъ образовать сложный эфиръ. Возможность для образованія эфира при этомъ

гораздо больше, чѣмъ для обратнаго образованія кислоты. Это будетъ имѣть мѣсто до тѣхъ поръ, пока количество алкоголя остается очень велико сравнительно съ образовавшейся водой. Этотъ родъ *этерификаціи* требуетъ, слѣдовательно, чтобы органическая кислота была растворена въ большомъ избыткѣ алкоголя, если желательно возможно большее количество ея превратить въ эфиръ.

Эфиры представляютъ собой безцвѣтныя жидкости, которыя не смѣшиваются съ водой во всѣхъ пропорціяхъ; они имѣютъ нейтральную реакцію, легче воды (уд. вѣсъ большинства лежитъ между 0.8 и 0.9) и большею частью имѣютъ очень пріятный запахъ, который у многихъ ясно напоминаетъ запахъ фруктовъ, поэтому они служатъ для искусственнаго приготовленія *фруктовыхъ эссенцій. Изоамиловый эфиръ изовалеріановой к.* (т. к. 196°) имѣетъ запахъ яблокъ, *этиловый эфиръ масляной к.* (т. к. 121°) имѣетъ запахъ ананаса, *изоамиловый эфиръ уксусной к.* (т. к. 148°)—грушевый запахъ и т. д.

Изъ эфировъ легко могутъ получаться третичные спирты съ помощью галоидныхъ магнійорганическихъ соединеній Гриньяра (82) по слѣдующей реакціи:

$$\overset{O}{R.COC_2H_5} + R'MgBr = R.C\begin{cases}OMgBr\\O.C_2H_5\\R'\end{cases}.$$

сложный эфиръ — продуктъ присоединенія.

Получающійся продуктъ реакціи вторично реагируетъ съ галоиднымъ магнійорганическимъ соединеніемъ:

$$R.C\begin{cases}OMgBr\\OC_2H_5\\R'\end{cases} + R''MgBr = RC\begin{cases}OMgBr\\R''\\R'\end{cases} + C_2H_5OMgBr.$$

Наконецъ, при разложеніи промежуточнаго продукта присоединенія водой, получается третичный алкоголь:

$$R.C\begin{cases}OMgBr\\R''\\R'\end{cases} + H_2O = R.C\begin{cases}OH\\R''\\R'\end{cases} + MgBrOH$$

третичный алкоголь.
R, R' и R'' = радикалы.

98. Процессъ образованія эфира тщательно и неоднократно изучался; впервые Бертло и Пеанъ де Сентъ-Жилленъ.

При этомъ оказалось, что реакція никогда не бываетъ полной; всегда остается часть алкоголя и кислоты несвязанной, какъ бы долго ни продолжалось дѣйствіе. Въ случаѣ уксусной кислоты и этиловаго алкоголя, если взяты эквивалентныя количества, то конечное состояніе таково, что на каждый 1 моль первоначально взятыхъ алкоголя и кислоты образуется $^2/_3$ моля эфира и воды, а $^1/_3$ моля кислоты и алкоголя остаются несвязанными. Тотъ же самый предѣлъ достигается, если вмѣсто исходной системы алкоголь + кислота, взять вмѣстѣ эфиръ и воду въ отношеніи, которое эквивалентно отношенію алкоголя и кислоты. Въ концѣ концовъ наступаетъ состояніе равновѣсія между четырьмя веществами: алкоголь, кислота, эфиръ и вода. Очевидно, здѣсь мы имѣемъ дѣло съ *обратимой реакціей*.

$$C_2H_5OH + CH_3.COOH \rightleftarrows CH_3.CO_2.C_2H_5 + H_2O.$$

Поэтому къ случаю образованія эфира и омыленія можно приложить уравненіе равновѣсія, именно:

$$k(p-x)\ (q-x) = k'x^2 \text{ или } (p-x)\ (q-x) = Kx^2 \ldots (1),$$

гдѣ p — начальная концентрація алкоголя, q — концентрація кислоты, x — количество эфира и воды, имѣющіяся въ моментъ равновѣсія (все дается въ моляхъ), а k и k' константы, при чемъ $\frac{k'}{k} = K$. Здѣсь тоже имѣются двѣ реакціи, протекающія въ противоположномъ смыслѣ, такъ что всѣ прежнія разсужденія находятъ себѣ мѣсто и здѣсь.

Если извѣстны p, q и K, то можно вычислить k, какъ единственное неизвѣстное.

Цѣлымъ рядомъ опытовъ доказано, что въ системѣ этиловый алкоголь и уксусная кислота $K = 0.25$. Если взять 1 моль алкоголя (46 гр.) и 1 моль уксусной кислоты (60 гр.), то, получаемъ уравненіе:

$$(1-x)^2 = 0.25x^2,$$

такъ какъ здѣсь $p = q = 1$.

Послѣ преобразованія имѣемъ:

$$x^2 + {}^8/_3x + {}^4/_3 = 0,$$

откуда $x = {}^2/_3$.

Въ состояніи равновѣсія система состоитъ, такимъ образомъ, изъ $^1/_3$ моля алкоголя + $^1/_3$ моля уксусной кислоты + $^2/_3$ моля воды + $^2/_3$ моля эфира.

99. Изъ уравненія (1) легко можно вывести нѣкоторыя слѣдствія, которыя уже раньше были найдены экспериментальнымъ путемъ. Именно:

1. Только въ томъ случаѣ, если взято очень большое количество алкоголя и очень мало кислоты, этерификація будетъ почти полная. То же самое бываетъ при смѣшиваніи алкоголя съ очень большимъ избыткомъ кислоты.

Если уравненіе (1) представить въ видѣ:

$$\frac{p-x}{x} = K\frac{x}{q-x},$$

то при безконечномъ количествѣ алкоголя (p) лѣвая сторона уравненія $= \infty$. Для правой стороны то же самое будетъ, когда $q = x$, другими словами, когда количество кислоты въ сравненіи со спиртомъ безконечно велико: въ такомъ случаѣ все количество алкоголя переходитъ въ сложный эфиръ. Только въ этихъ случаяхъ этерификація происходитъ сполна.

Хотя, слѣдовательно, теоретически этерификація оказывается полной только при указанномъ условіи, однако уже при конечномъ избыткѣ кислоты или алкоголя она настолько приближается къ этому предѣлу, что практически полная этерификація можетъ считаться достигнутой. Такой случай уже имѣется при образованіи уксусно-этиловаго эфира, если на 1 моль кислоты берется 10 молей алкоголя, или наоборотъ на 1 моль алкоголя—10 молей кислоты, что нетрудно вычислить изъ вышеприведеннаго уравненія.

2. Алкоголь и кислота производятъ одинаковое вліяніе на этерификацію; значитъ, если, съ одной стороны, взять извѣстное число молей кислоты съ n-кратнымъ количествомъ молей алкоголя и, съ другой стороны, во второй смѣси это отношеніе кислоты къ спирту взять въ обратномъ смыслѣ, то въ первомъ случаѣ въ эфиръ превращается та же самая часть кислоты, какая часть алкоголя и во второмъ случаѣ.

Если смѣшать p молей алкоголя съ np молями кислоты, то имѣемъ уравненіе:

$$\frac{p-x}{x}=K\frac{x}{np-x}.$$

Наоборотъ, если смѣшать p молей кислоты съ np молями алкоголя, то

$$\frac{np-x}{x}=K\frac{x}{p-x}$$

Оба эти уравненія тождественны. Дѣло въ томъ, что если въ первомъ уравненіи обѣ части его помножить на $\frac{np-x}{p-x}$, то оно превращается во второе.

3. Если съ самаго начала въ смѣсь спирта и кислоты прибавить нѣкоторое количество того эфира, который долженъ образоваться, то оно окажетъ то же самое вліяніе на состояніе равновѣсія, какъ и прибавленіе эквивалентнаго количества воды.

Если къ количествамъ алкоголя p и кислоты q прибавить количество воды или эфира r, то въ обоихъ случаяхъ получается уравненіе:

$$(p-x)\ (q-x)=Kx(x+r),$$

откуда ясно, что для состоянія равновѣсія безразлично, прибавить ли къ смѣси воды или эквивалентное количество эфира.

100. Своеобразное приложеніе принципа подвижнаго равновѣсія [1]) мы встрѣчаемъ при образованіи эфира. Хотя скорости, съ которыми протекаютъ реакціи образованія эфира и омыленія, каждая сама по себѣ въ отдѣльности весьма сильно зависятъ отъ температуры, однако отъ температуры равновѣсіе лишь очень мало перемѣщается. Именно, при 10^0 предѣлъ этерификація составляетъ 65.2% при 220^0— 66.5%. Согласно указанному принципу, это возможно только въ томъ случаѣ, когда теплота образованія эфира весьма незначительна. Опытъ показалъ, что это, на самомъ дѣлѣ, вѣрно.

101. Омыленіе эфира подъ вліяніемъ кислотъ происходитъ по уравненію:

$$CH_3.COOC_2H_5+H_2O=CH_3COOH+C_2H_5OH.$$

Прибавленная кислота оказываетъ, такимъ образомъ, каталитическое дѣйствіе. Отсюда слѣдуетъ, что присутствіе минеральной ки-

---

[1]) „Всякое равновѣсіе между двумя различными состояніями системы измѣняется при постоянномъ давленіи отъ пониженія или повышенія температуры въ сторону той изъ двухъ системъ, отъ образованія которой выдѣляется или поглощается тепло".

слоты лишь ускоряетъ омыленіе и что одинаковый результатъ долженъ достигаться съ чистой водой, хотя и въ теченіе чрезвычайно продолжительнаго времени.

Если назовемъ концентрацію эфира c_1, концентрацію воды c_2, черезъ c—количество эфира, омыляемаго черезъ опредѣленное время t, тогда скорость омыленія $S=\frac{dx}{dt}$ въ каждый моментъ выражается уравненіемъ для бимолекулярной реакціи

$$S=\frac{dx}{dt}=\kappa\,(c_1-x)\,(c_2-x).$$

Если эфиръ растворенъ въ очень большомъ количествѣ воды, то концентрація воды c_2 очень мало измѣняется отъ омыленія. Поэтому c_2 можно принять за постоянную. Благодаря этому уравненіе упрощается, именно въ уравненіе мономолекулярной реакціи

$$\frac{dx}{dt}=k_1(c_1-x).$$

Омыленіе съ помощью основаній совершается по уравненію:

$$CH_3.COC_2H_5+NaOH=CH_3.CO_2Na+C_2H_5.OH.$$

Значитъ, это также бимолекулярная реакція, къ которой приложимо вышеприведенное уравненіе.

Скорость омыленія эфира кислотами въ очень высокой степени зависитъ отъ природы взятой кислоты. Сильныя кислоты омыляютъ быстро, слабыя лишь медленно. Оказалось, что скорость вполнѣ обусловливается степенью іонизаціи. Отсюда слѣдуетъ заключить, что омыляющимъ образомъ дѣйствуетъ только водородъ-іонъ, какъ общій всѣмъ кислотамъ компонентъ.

Скорость омыленія съ помощью основаній значительно больше, чѣмъ съ помощью кислотъ. Отношеніе константъ скорости k для ѣдкаго кали и соляной кислоты ($^1/_{10}$ норм.) при омыленіи уксуснометиловаго эфира составляетъ 1350. У основаній скорость омыленія также весьма сильно зависитъ отъ электролитической диссоціаціи. Гидратъ окиси аммонія, напримѣръ, который гораздо слабѣе диссоціируетъ, чѣмъ ѣдкій натръ или кали, и омыляетъ гораздо медленнѣе, чѣмъ послѣдніе. Слѣдовательно, у основаній омыляющимъ образомъ дѣйствуетъ общій имъ всѣмъ гидроксилъ-іонъ.

Поэтому при техническомъ омыленіи жировъ известью (91) послѣдней требуется гораздо меньше, чѣмъ нужно для насыщенія образующейся кислоты тѣмъ не менѣе омыленіе происходитъ сполна. Такъ какъ именно высшія жирныя кислоты весьма слабы, то ихъ соли въ значительной степени расщепляются гидролитически; вслѣдствіе этого жидкость, несмотря на избытокъ жирной кислоты, всегда содержитъ свободное основаніе или, что то же самое, гидроксильные іоны, которые производятъ омыленіе.

Такъ какъ скорость омыленія эфира пропорціональна концентраціи водорода-іона или гидроксила-іона, то обратно измѣреніемъ

этой скорости пользуются для опредѣленія концентраціи іоновъ; это примѣняется, напр., для того, чтобы находить степень гидролиза у такихъ солей, какъ ціанистый калій, углекислыя щелочи и т. д., или же опредѣлять іонизацію водорода въ кислыхъ соляхъ (напр., $KHSO_4$).

Этерификація первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ алкоголей.

102. Меншуткинъ опредѣлялъ количество эфировъ, которое даютъ вышеназванные алкоголи, при нагрѣваніи ихъ съ эквивалентнымъ количествомъ уксусной кислоты въ запаянныхъ трубкахъ до 154° въ теченіе одного часа. Опыты показали, что числа, полученныя для первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ алкоголей, оказываются почти одинаковыми для алкоголей одного и того же рода, напротивъ того, сильно отличаются другъ отъ друга для алкоголей различныхъ родовъ. Именно, при указанныхъ условіяхъ этерифицируется первичныхъ алкоголей около 47%, вторичныхъ около 22% и третичныхъ только 1.5%. Такимъ образомъ, въ этерификаціи имѣется средство для опредѣленія характера алкоголей.

Тіокислоты, $R.CO.SH$,

103. образуются при дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ на KHS, откуда понятно ихъ строеніе. Онѣ представляютъ жидкости въ высшей степени непріятнаго запаха, которыя при нагрѣваніи съ солями тяжелыхъ металловъ легко даютъ *жирную* кислоту и сѣрнистый металлъ.

Амиды кислотъ

104. могутъ получаться различнымъ образомъ: дѣйствіемъ аміака на хлорангидриды и ангидриды кислотъ, откуда выясняется ихъ структура:

$$C_n H_{2n+1}.CO\boxed{Cl+H}NH_2 = C_n H_{2n+1}.CONH_2 + HCl,$$

$$\begin{matrix} C_n H_{2n+1}.CO \\ C_n H_{2n+1}.CO \end{matrix}\!\!>\boxed{O+\begin{matrix}H\\H\end{matrix}}\!\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = 2C_n H_{2n+1}.CONH_2 + H_2O.$$

Если амміачныя соли сильно нагрѣвать (или дестиллировать натровую соль жирной кислоты съ хлористымъ аммоніемъ), то отщепляется одна молекула воды и получаются амиды кислотъ:

$$C_n H_{2n+1}.C\boxed{O}\,\underline{ONH_2}\boxed{H_2} = C_n H_{2n+1}.CONH_2 + H_2O.$$

При нагрѣваніи нитриловъ съ кислотами (**86**) образуются, съ поглощеніемъ двухъ частицъ воды, соотвѣтствующія жирныя кислоты. Впрочемъ, можно ограничить реакцію, такъ что будетъ присоединяться 1 молекула воды. Въ такомъ случаѣ получаются амиды:

$$C_n H_{2n+1}.CN + H_2O = C_n H_{2n+1}.CONH_2.$$

Слѣдовательно, амиды являются промежуточными продуктами при переходѣ нитриловъ въ кислоты. Изъ амидовъ можно получать, съ одной стороны, съ помощью водоотнимающихъ средствъ (дестилляція съ P_2O_5) нитрилы, съ другой стороны, присоединяя воду, (кипяченіе

съ разведенными кислотами или основаніями)—соотвѣтствующія кислоты.

Амиды кислотъ образуются также дѣйствіемъ аммiака на сложные эфиры:

$$CH_3.CO|\overline{OC_2H_5+H}|NH_2=CH_3.CONH_2+C_2H_5OH.$$

Они представляютъ собой твердыя кристаллическія вещества (впрочемъ *формамидъ* $HCO.NH_2$—жидкость); низшіе члены въ водѣ растворимы и въ чистомъ видѣ не имѣютъ запаха. *Ацетамидъ* $CH_3.CONH_2$, напримѣръ, плавится при 82° и перегоняется при 222°; обыкновенно, благодаря незначительнымъ примѣсямъ, онъ пахнетъ мышами.

По химическому отношенію амиды существенно отличаются отъ аминовъ. Во-первыхъ, въ томъ, что у амидовъ легко нарушается связь между углеродомъ и азотомъ—$C\lessgtr^{O}_{NH_2}$, тогда какъ у аминовъ это не удается при тѣхъ же самыхъ условіяхъ (кипяченіе съ кислотами или щелочами). Далѣе, основныя свойства аммiака, вслѣдствіе замѣщенія одного водорода кислотнымъ остаткомъ, сильно ослабляются. Правда, извѣстны соли, напримѣръ, $CH_3.CO.NH_2.HCl$, но онѣ разлагаются уже отъ воды. Солянокислая соль ацетамида, формула которой только что приведена, образуется при пропусканіи сухого хлористаго водорода въ эфирный растворъ амида. Амиды кислотъ обладаютъ даже слабыми кислотными свойствами: ацетамидъ, напримѣръ, въ водномъ растворѣ способенъ растворять окись ртути и давать съ ней соединеніе $(CH_3.CONH)_2Hg$.

Впрочемъ, по отношенію къ азотистой кислотѣ они ведутъ себя аналогично аминамъ; послѣдніе даютъ съ ней алкоголь, значитъ, замѣщаютъ NH_2 на OH; соотвѣтственно этому, амиды даютъ жирныя кислоты.

Относительно полученія первичныхъ аминовъ изъ амидовъ кислотъ см. **244**.

105. Кромѣ описанныхъ до сихъ поръ производныхъ, извѣстны еще другія соединенія, которыя можно производить отъ жирныхъ кислотъ замѣщеніемъ въ карбоксильной группѣ. Такъ, между прочимъ:

Хлорозамѣщенные амиды образуются дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на амиды кислотъ:

$$R.CONH_2+PCl_5=R.CCl_2NH_2+POCl_3.$$

Эти соединенія прочны только въ томъ случаѣ, когда одинъ или оба водорода амидной группы NH_2 замѣщены радикалами. Отщепленіемъ 1 частицы HCl они даютъ *хлорангидриды имидокислотъ* $R.CCl=NH$, которые могутъ получаться также присоединеніемъ HCl къ нитриламъ.

Имидоэфиры имѣютъ строеніе $R.C\lessgtr^{OR}_{NH}$; въ нихъ, слѣдовательно, кислородъ карбоксильной группы съ двойной связью замѣщенъ имидной группой. Они могутъ получаться присоединеніемъ алкоголя къ нитрилу подъ вліяніемъ хлористоводороднаго газа:

$R.C\equiv N+{}^{H}_{OR}=R.C\lessgtr^{NH}_{OR}$. Съ соляной кислотой они даютъ хорошо

кристаллизующіяся соединенія. При дѣйствіи аммiака на послѣднія соединенія образуются солянокислыя соли *амидиновъ*:

$$R.C\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown NH.HCl\end{matrix} + NH_3 = R.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH.HCl\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Амидины въ свободномъ состоянiи неустойчивы, имѣютъ сильно основныя свойства и образуютъ устойчивыя соли.

Амидоксимы—тѣла, которыя образуются присоединенiемъ гидроксиламина къ нитриламъ:

$$R.CN + H_2NOH = R.C\begin{matrix}\leqslant NOH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.$$

Они могутъ давать соли какъ съ кислотами, такъ и съ основанiями. Съ щелочнымъ растворомъ мѣди они даютъ грязнобурый или зеленый хлопчатый осадокъ: это—характерная реакцiя на амидоксимы.

Гидразиды—соединенiя, получающiяся дѣйствiемъ гидразина H_2N-NH_2 на хлорангидриды и сложные эфиры. Слѣдовательно, они имѣютъ структуру $R.CO.\ NH.NH_2$. При дѣйствiи азотистой кислоты изъ нихъ образуются *азиды* кислотъ:

$$R.CO.NH.NH_2 + HNO_2 = R.CON_3 + 2H_2O.$$

Это—летучія, взрывчатыя тѣла, иногда очень красиво кристаллизуются.

Альдегиды и кетоны.

106. Эти соединенія имѣютъ формулу $C_n\ H_{2n}\ O$.

Альдегиды получаются окисленiемъ первичныхъ алкоголей, кетоны окисленiемъ вторичныхъ алкоголей. Оба рода алкоголей имѣютъ формулу $C_n\ H_{2n+2}O$, слѣдовательно, въ обоихъ случаяхъ окисленiемъ удаляются два водорода.

Если альдегиды подвергаются дальнѣйшему окисленію, то поглощается одинъ атомъ кислорода, и получаются насыщенныя жирныя кислоты съ одинаковымъ числомъ углеродныхъ атомовъ: изъ $C_n\ H_{2n}\ O$ получается $C_n\ H_{2n}\ O_2$. Формула первичнаго алкоголя—$C_n\ H_{2n+1}.\ CH_2OH$, а формула кислоты, получаемой черезъ окисленіе—$C_n\ H_{2n+1}.\ COOH$. Значитъ, при этомъ окисленiи радикалъ $C_n\ H_{2n+1}$ остается безъ измѣненія. Принимая въ соображенiи, что альдегидъ, очевидно, является промежуточнымъ продуктомъ окисленія алкоголя въ кислоту:

$$\underset{\text{перв. алкоголь}}{C_n\ H_{2n+2}O} \longrightarrow \underset{\text{альдегидъ}}{C_n\ H_{2n}\ O} \longrightarrow \underset{\text{кислота}}{C_n\ H_{2n}\ O_2},$$

необходимо допустить, что и въ этомъ продуктѣ радикалъ остается безъ измѣненія. Отсюда слѣдуетъ, что оба водородныхъ атома алкоголя, которые окисляются, должны происходить изъ группы CH_2OH.

Поэтому для альдегидовъ остаются возможными только двѣ структурныя формулы:

$$R.C\begin{matrix}\leqslant O\\ \diagdown H\end{matrix} \text{ и } R.C-OH.$$

Вторая заключала бы двузначный углеродъ или двѣ свободныхъ единицы сродства, благодаря чему она является мало вѣроятной (**17**). Далѣе слѣдуетъ замѣтить, что въ этой формулѣ встрѣчается гидроксильная группа. Но альдегиды не обнаруживаютъ ни одного изъ тѣхъ

свойствъ, которыя присущи гидроксильнымъ соединеніямъ; они не даютъ ни простыхъ, ни сложныхъ эфировъ и, при дѣйствіи PCl_5, не гидроксилъ замѣщается Cl, но замѣщается только кислородъ, и при томъ *двумя* атомами хлора.

Слѣдовательно, такъ какъ вторая формула не можетъ выражать свойствъ альдегидовъ, то правильной можетъ быть только первая.

Эта формула находитъ дальнѣйшее подтвержденіе въ образованіи альдегидовъ изъ хлорангидридовъ кислотъ, что происходитъ при дѣйствіи натрія на влажный эфирный растворъ хлорангидрида:

$$C_3H_7.C\leqslant^{Cl}_{O} \longrightarrow C_3H_7.C\leqslant^{H}_{O}.$$

н-хлористый бутирилъ масляный альдегидъ.

Въ такомъ случаѣ галоидъ замѣщается водородомъ.

Такимъ образомъ, альдегиды представляютъ собой соединенія, содержащія группу $-C\leqslant^{O}_{H}$.

112. При окисленіи вторичныхъ алкоголей образуются, какъ уже указывалось, *кетоны*. Они также лишены свойствъ, характерныхъ для гидроксильныхъ соединеній; значитъ, водородъ гидроксила долженъ исчезать при окисленіи. Не принимая въ разсчетъ возможности свободныхъ единицъ сродства, удаленіе второго водороднаго атома можетъ происходить еще только въ двухъ мѣстахъ, именно, или у того же самаго C-атома, съ которымъ связанъ O, или у какого-нибудь другого; напримѣръ, въ случаѣ изопропиловаго алкоголя:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{или} \quad \overset{I}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} \quad \text{или} \quad \overset{II}{\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} \!\!> O.$$

Аналогично тому, что происходитъ при образованіи альдегидовъ — отнятіе двухъ водородовъ, связанныхъ съ однимъ углеродомъ — слѣдуетъ ожидать, что это должно имѣть мѣсто и здѣсь; поэтому болѣе вѣроятна формула I, чѣмъ II. Благодаря ходу окисленія можно показать, что I представляетъ дѣйствительное строеніе кетоновъ.

По опредѣленію вторичнаго алкоголя его формула въ общемъ видѣ такова:

$$RCH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2R'.$$

При сильномъ окисленіи изъ него образуются двѣ кислоты, именно, $R.CH_2.CO_2H$ и $R'.CH_2.CO_2H$; значитъ, одна часть молекулы алкоголя выпадаетъ справа, другая часть слѣва — отъ группы $CHOH$. Но

окисленіе кетона, который самъ получается умѣреннымъ окисленіемъ вторичнаго алкоголя, даетъ какъ разъ тѣ же самыя кислоты.

Отсюда понятно, что радикалы вторичнаго алкоголя должны заключаться въ кетонѣ еще въ неизмѣненномъ видѣ.

Такимъ образомъ, структуру *II* приходится отвергнуть и признать правильной структуру *I*.

Итакъ, кетоны заключаютъ въ себѣ группу CO, такъ наз. карбонильную, связанную съ двумя углеродами.

Номенклатура.

108. Названіе „альдегидъ" составлено изъ ал[коголь] dehyd[rogenatus] (алкоголь, лишенный водорода). Названіе „кетонъ" производится отъ перваго члена ряда $CH_3.CO.CH_3$, *ацетона*. Отдѣльные члены ряда альдегидовъ называются по кислотамъ, получающимся изъ нихъ путемъ окисленія: H_2CO *формальдегидъ*, $CH_3.CHO$ *уксусный альдегидъ*, $C_2H_5.CHO$ *пропіоновый альдегидъ*, $C_4H_9.CHO$ *валерьяновый альдегидъ* и т. д.

Кетоны называются по радикаламъ, содержащимся въ нихъ: $(CH_3)_2CO$—*диметилкетонъ*, $CH_3.CO.C_3H_7$—*метилпропилкетонъ* и т. д.

Способы образованія.

109. Кромѣ окисленія алкоголей, существуетъ еще нѣсколько способовъ полученія, общихъ для альдегидовъ и кетоновъ. Они образуются, напримѣръ:

Сухой перегонкой солей жирныхъ кислотъ. При перегонкѣ уксуснокислаго кальція образуется ацетонъ:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO|\overline{Oca}|^{1)} \\ CH_3.|\underline{CO\ Oca}| \end{array} = CH_3.CO.CH_3 + CaCO_3.$$

Если соль жирной кислоты смѣшать съ эквивалентнымъ количествомъ муравьинокислой соли, то при перегонкѣ образуется альдегидъ:

$$\begin{array}{r} C_3H_7.CO|\overline{ONa} \\ H|\underline{COONa} \end{array} = C_3H_7.C{}^{O}_{H} + Na_2CO_3.$$

Наконецъ, при перегонкѣ смѣси солей двухъ различныхъ жирныхъ кислотъ (не муравьинокислой соли) получаютъ *смѣшанные* кетоны:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO|\overline{ONa} \\ C_2H_5.|\underline{COONa} \end{array} = CH_3.CO.C_2H_5 + Na_2CO_3.$$

Изъ этихъ способовъ образованія видно, что альдегиды можно разсматривать, какъ кетоны, въ которыхъ на мѣстѣ одного радикала стоитъ водородъ.

---

1) $ca = \frac{1}{2}Ca$.

При двухъ послѣднихъ реакціяхъ, кромѣ альдегида или смѣшаннаго кетона, получаются одновременно простые кетоны, значитъ, напримѣръ, въ приведенномъ случаѣ—диметил- и диэтилкетонъ.

Только что описанный способъ образованія при данной структурѣ жирныхъ кислотъ можно было бы приводить, какъ доказательство структуры альдегидовъ и кетоновъ, если бы не то обстоятельство, что реакція идетъ лишь при высокой температурѣ. Такъ какъ, на основаніи опыта, органическія соединенія при высокой температурѣ иногда претерпѣваютъ перегруппировки и такія перегруппировки происходятъ особенно легко въ моментъ образованія, то такого рода реакціи, протекающія при высокой температурѣ, *пирогенныя* реакціи, вообще не слѣдуетъ брать въ качествѣ довода въ пользу той или другой структурной формулы.

2) Изъ соединеній, въ которыхъ два галоидныхъ атома связаны съ однимъ и тѣмъ же углеродомъ, получаютъ альдегиды или кетоны при нагрѣваніи съ водой:

$$CH_3.CH\boxed{Cl_2 + H_2}O = CH_3.CHO + 2HCl.$$
$$(CH_3)_2.C\boxed{Cl_2 + H_2}O = (CH_3)_2.CO + 2HCl.$$

3) При пропусканіи паровъ первичныхъ или вторичныхъ алкоголей черезъ очень тонкій порошокъ мѣди (возстановленной изъ CuO) при температурѣ 250°—400°, они гладко расщепляются на водородъ и альдегиды, соотвѣтственно, кетоны:

$$C_nH_{2n+1}.OH = H_2 + C_nH_{2n}O.$$

4) Спеціально для кетоновъ, важенъ еще другой способъ образованія, именно изъ хлорангидридовъ и цинкорганическимъ соединеній. При этомъ сначала образуются продукты присоединенія, которые могутъ получаться только въ силу того, что двойная связь углерода переходитъ въ простую:

$$C_nH_{2n+1}.C{\lessgtr}^{O}_{Cl} + Zn{<}^{CH_3}_{CH_3} = C_nH_{2n+1}.C{\leftarrow}\begin{matrix} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{matrix}.$$

Если такой продуктъ присоединенія обработать водой, то получается кетонъ:

$$C_nH_{2n+1}.C{\leftarrow}\begin{matrix} O\boxed{Zn\boxed{CH_3 \quad H}O} \\ CH_3 \quad + \\ \boxed{Cl \quad H} \end{matrix} = C_nH_{2n+1}.CO.CH_3 + ZnO + CH_4 + HCl.$$

110. Альдегиды и кетоны имѣютъ нѣкоторыя общія свойства, которыя зависятъ отъ ихъ *способности къ присоединенію*. Такъ какъ кислородъ связанъ двойной связью, то дана возможность перехода двойной связи въ простую, благодаря чему освобождается одна единица сродства какъ при углеродѣ, такъ и при кислородѣ.

Къ альдегидамъ и кетонамъ могутъ присоединяться слѣдующіе элементы и соединенія:

1) *Водородъ.* Это удается при дѣйствіи амальгамы натрія на водный растворъ альдегидовъ и кетоновъ, причемъ въ случаѣ малой

растворимости въ водѣ слой ихъ помѣщается надъ водой, и затѣмъ вносится амальгама натрія. Само собой понятно, альдегиды даютъ при этомъ первичные, кетоны – вторичные алкоголи.

2) *Кислый сѣрнистокислый натрій.* Если альдегиды или кетоны взбалтывать съ весьма концентрированнымъ растворомъ этой соли, то получается кристаллическое вещество, представляющее собой продуктъ присоединенія.

Процессъ формулируется слѣдующимъ образомъ:

$$C_2H_5.C\lt^{O}_{H} + NaHSO_3 = C_2H_5.\underset{H}{C}\lt^{OH}_{OSO_2Na},$$

потому что этотъ продуктъ присоединенія при обработкѣ разведенными кислотами или содой очень легко обратно выдѣляетъ альдегидъ или кетонъ. У высшихъ членовъ обратное образованіе происходитъ уже при растворенiи въ водѣ. Такое отношеніе дѣлаетъ невѣроятной непосредственную связь сѣры съ углеродомъ. Соединенія съ кислымъ сульфитомъ, чаще называемыя неправильно двусѣрнистыми соединеніями, весьма легко растворимы въ водѣ, но нерастворимы въ очень концентрированномъ растворѣ самой кислой сѣрнистокислой щелочи.

Присоединеніе кислаго сульфита можетъ иногда служить превосходнымъ средствомъ для очищенія альдегидовъ и кетоновъ или же для выдѣленія ихъ изъ смѣси.

3) *Синильная кислота.* Альдегиды и кетоны при дѣйствіи водной синильной кислоты присоединяютъ ее слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\gt CO + HCN = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\gt C\lt\begin{matrix}OH\\CN.\end{matrix}$$

Эта реакція является весьма важнымъ синтезомъ, потому что омыленіемъ такихъ *оксинитриловъ* получаются *оксикислоты.*

Въ случаѣ кетоновъ очень удобно реагировать ціанистымъ каліемъ на соединенія съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ:

$$\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\gt C\lt\begin{matrix}OH\\OSO_2Na\end{matrix} + KCN = \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\gt C\lt\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + KNaSO_3.$$

111. Альдегиды и кетоны присоединяютъ галоидныя магнійорганическія соединенія (**82**); продуктъ присоединенія при разложеніи водой даетъ вторичный или третичный алкоголь. Нижеслѣдующія уравненія представляютъ теченіе этихъ реакцій:

$$R.C^{H}_{O} + R'MgJ = R.CH\begin{matrix}\diagup OMgJ\\ \diagdown R'\end{matrix}$$

альдегидъ. продуктъ присоединенія.

$$2R.CH\begin{matrix}\diagup OMgJ\\ \diagdown R'\end{matrix} + 2H_2O = 2R.CHOH.R' + MgJ_2 + Mg(OH)_2.$$

вторичн. алкоголь.

$$(CH_3)_2.CO + CH_3MgBr = (CH_3)_2.C<^{OMgBr}_{CH_3}$$

ацетонъ

$$2(CH_3)_2C<^{OMgBr}_{CH_3} + 2H_2O = 2(CH_3)_3.C.OH + MgBr_2 + Mg(OH)_2.$$

триметилкарбинолъ.

112. Другія общія свойства альдегидовъ и кетоновъ основываются на томъ, что кислородъ, связанный двойной связью, можетъ быть элиминированъ изъ молекулы замѣщеніемъ другими атомами или группами:

1. *Дѣйствіемъ* PCl_5 кислородъ замѣщается хлоромъ.
2. *Гидроксиламинъ* H_2NOH дѣйствуетъ слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > C\boxed{O + H_2}NOH = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > C = NOH + H_2O.$$

Образующіяся такимъ образомъ соединенія, называемыя *оксимами*, различаютъ подъ именемъ *альдоксимовъ*, какъ производныя альдегидовъ, и *кетоксимовъ*, какъ производныя кетоновъ. Эта реакція имѣетъ весьма общее значеніе для альдегидовъ и кетоновъ. Оксимы, отчасти твердыя кристаллическія, отчасти жидкія тѣла, обладаютъ какъ кислыми, такъ и основными свойствами, значитъ, они соединяются какъ съ основаніями, такъ и съ кислотами. При дѣйствіи основаній водородъ гидроксильной группы замѣщается металломъ; кислоты присоединяются такимъ же образомъ, какъ и у аммiака, напримѣръ:

$$(CH_3)_2C = NOH.HCl.$$

Оксимы при кипяченіи съ разведенной соляной кислотой обратно даютъ альдегиды (или кетоны) и гидроксиламинъ.

Доказательство въ пользу вышеуказанной структуры оксимовъ можно видѣть въ слѣдующемъ. При дѣйствіи гидроксиламина на кетонъ или альдегидъ происходитъ отнятіе водорода, безъ сомнѣнія, между водородомъ гидроксиламина и кислородомъ карбонила; дѣло въ томъ, что, если бы въ дѣйствіе приходили радикалы, то альдегиды и кетоны нельзя было бы уже такъ легко обратно получить изъ оксима. Поэтому для строенія оксимовъ остаются только двѣ возможныя формулы:

I

$$>C\boxed{O\ H}\!-\!\overset{HO}{}>N \longrightarrow >C = NOH$$

и

II

$$>C\boxed{O\ H}\overset{H}{}O>N \longrightarrow >C<\begin{matrix}O\\|\\NH\end{matrix}.$$

Въ оксимахъ одинъ водородъ способенъ замѣщаться радикаломъ. При кипяченіи такого замѣщеннаго оксима съ соляной кислотой образуется замѣщенный гидроксиламинъ, для котораго нужно признать строеніе H_2N-O-R. Дѣло въ томъ, что при нагрѣваніи этого тѣла съ іодистоводородной кислотой радикалъ отщепляется съ образованіемъ іодюра, что невозможно было бы, если бы радикалъ былъ связанъ съ азотомъ, потому что въ такомъ случаѣ реакція должна была бы вести къ амину. Поэтому строеніе II исключается, такъ какъ, согласно послѣднему, замѣщеніе водорода группы NOH должно было бы приводить къ образованію тѣла съ радикаломъ у азота.

При энергичномъ возстановленіи оксимы переходятъ въ амины:

$$R_2.C{=}NOH + 4H = R_2.CHNH_2 + H_2O.$$

Альдоксимы при дѣйствіи водоотнимающихъ средствъ, въ родѣ уксуснаго ангидрида, легко даютъ соотвѣтствующіе нитрилы:

$$C_nH_{2n+1}.CN\boxed{OH \atop H} = C_nH_{2n+1}.C{\equiv}N + H_2O.$$

Кетоксимы претерпѣваютъ иногда въ своей молекулѣ весьма своеобразное перемѣщеніе атомовъ, которое, по имени открывшаго это перемѣщеніе называется *перегруппировкой* Бекмана. Оно происходитъ, напримѣръ, подъ вліяніемъ хлористаго ацетила и можетъ быть формулировано слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{matrix} R.CR' \\ \| \\ NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.C.OH \\ \| \\ NR' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.C.O \\ \| \\ NHR'. \end{matrix}$$

Т. е., изъ кетоксима образуется кислотный амидъ, у котораго водородъ группы NH_2 замѣщенъ радикаломъ. Согласно вышеприведенной формулировкѣ это перемѣщеніе можно понимать, какъ обмѣнъ гидроксильной группы оксима на радикалъ кетона. Непостоянный первичный продуктъ, благодаря передвиженію водорода въ группѣ OH, переходитъ въ амидъ.

Совершенно аналогичную реакцію, какъ съ гидроксиламиномъ, альдегиды и кетоны даютъ съ ароматическимъ соединеніемъ, *фенилгидразиномъ*, для котораго позднѣе (**305**) будетъ доказано строеніе $C_6H_5.NH.NH_2$.

$$\frac{R}{R}{>}C\boxed{O + H_2}N - NHC_6H_5 = \frac{R}{R}{>}C{=}N.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Эти соединенія, называемыя *гидразонами*, представляютъ собой отчасти хорошо кристаллизующіяся, отчасти жидкія тѣла. При нагрѣваніи съ соляной кислотой, они, поглощая воду, расщепляются снова на свои компоненты. Фенилгидразинъ и гидроксиламинъ являются важными средствами для доказательства присутствія въ соединеніи карбонильной группы. Дѣло въ томъ, что они реагируютъ только съ тѣлами, содержащими въ себѣ указанную группу.

Строеніе фенилгидразоновъ съ одной стороны выясняется изъ того, что фенилгидразинъ, въ которомъ водородъ имидной группы (NH) замѣщенъ радикаломъ, точно такимъ же образомъ реагируетъ съ альдегидами и кетонами, съ другой стороны, гидразоны образуются только изъ тѣхъ фенилгидразиновъ, которые еще содержатъ незамѣщенную амидную группу NH_2. Въ силу этого, слѣдовательно, исключается строеніе:

$$R_2.C{<}\begin{matrix} NH \\ | \\ N-C_6H_5 \end{matrix}.$$

Альдегиды.

113. Кромѣ свойствъ, выведенныхъ въ предыдущемъ, какъ общихъ альдегидамъ и кетонамъ, альдегиды обладаютъ еще слѣдующими особенными свойствами:

1) Присоединеніе аммiака, при чемъ образуются *альдегидаммiаки*:

$$CH_3.C\lessgtr^{O}_{H} + NH_3 = C_2H_4ONH_3.$$

альдегидаммiакъ.

Это соединеніе выдѣляется въ формѣ бѣлыхъ кристалловъ, при пропусканіи тока сухого аммiака въ эфирный растворъ ацетальдегида. Кислотами альдегидаммiачныя соединенія снова разлагаются на свои компоненты, но ѣдкимъ кали уже нельзя выдѣлить изъ нихъ альдегидовъ.

Молекулярная формула ацетальдегидаммiака при обыкновенной температурѣ втрое больше эмпирической. Надъ сѣрной кислотой тѣло легко теряетъ воду и переходитъ въ $(CH_3.CHNH)_3$, т. е. въ полимерный этилиденаминъ.— Альдегидаммiакъ крайне легко растворимъ въ водѣ.

2) Соединенія съ алкоголями. Альдегиды способны соединяться, выдѣляя воду, съ двумя молекулами алкоголя, напримѣръ:

$$CH_3C^{H}_{|O + H|}\,{}^{|H|OC_2H_5}_{OC_2H_5} \rightleftarrows CH_3.\underset{H}{C}<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + H_2O.$$

Такія соединенія называются *ацеталями*. Они легко получаются смѣшиваніемъ альдегида съ однопроцентнымъ растворомъ соляной кислоты въ алкоголѣ. Впрочемъ, реакція не идетъ до конца; она ограничивается противоположной реакціей, такъ какъ при дѣйствіи воды на ацетали послѣдніе снова расщепляются на альдегидъ и алкоголь. Какъ образованіе, такъ и расщепленіе ацеталя значительно ускоряется присутствіемъ слѣдовъ сильной минеральной кислоты, которая слѣдовательно, и здѣсь (какъ при образованіи сложныхъ эфировъ, **101**) дѣйствуетъ, какъ энергичный катализаторъ. Ацетали представляютъ собой жидкости съ пріятнымъ запахомъ, которыя перегоняются безъ разложенія и щелочами не разлагаются, но кислотами легко расщепляются на альдегидъ и алкоголь. Послѣднее свойство опять служитъ основаніемъ вышеуказанной структуры, по которой радикалъ связанъ съ альдегиднымъ остаткомъ посредствомъ кислорода, потому что углеродная связь вообще не разрывается такимъ путемъ.

3) Присоединеніе ангидридовъ кислотъ, напримѣръ:

$$CH_3.C^{H}_{O} + O(COCH_3)_2 = CH_3.CH<^{OCOCH_3}_{OCOCH_3}.$$

Эти соединенія, аналогичныя ацеталямъ, расщепляются на кислоту и альдегидъ уже водой, а еще легче щелочами.

114. Далѣе альдегиды обнаруживаютъ ту особенность, что ихъ молекулы вступаютъ въ соединенія другъ съ другомъ. Это можетъ совершаться двоякимъ путемъ. Если къ уксусному альдегиду $CH_3.CHO$, который представляетъ собой жидкость, кипящую при 22°, прибавить нѣсколько капель крѣпкой сѣрной кислоты, то жидкость нагрѣвается, и иногда настолько сильно, что начинаетъ бурно кипѣть. Послѣ окончанія реакціи имѣемъ жидкость столь же безцвѣтную, какъ и перво-

начальная, но кипящую на 100° выше; именно, точка кипѣнія ея лежитъ при 124°. Эмпирическая формула этого новаго тѣла та же самая, что и альдегида, т.-е. C_2H_4O, но плотность его пара въ три раза больше, такъ что молекулярный вѣсъ равняется $C_6H_{12}O_3$.

Это тѣло, называемое *паральдегидомъ*, при дестилляціи съ разведенной сѣрной кислотой, легко обратно переходитъ въ альдегидъ.

Допущеніе углеродной связи между тремя молекулами альдегида, которыя *соединяются* въ паральдегидъ, является, слѣдовательно, невѣроятнымъ, тогда какъ допущеніе связи посредствомъ кислородныхъ атомовъ объясняетъ легкое расщепленіе молекулъ. Съ натріемъ паральдегидъ не реагируетъ; слѣдовательно, гидроксильныхъ группъ въ немъ быть не можетъ, а также исчезли всѣ характерныя свойства альдегидовъ. Отсюда слѣдуетъ, что паральдегидъ не можетъ больше содержать группъ $-C{\overset{O}{\underset{H}{}}}$. Слѣдующая структурная формула пригодна для выраженія этихъ свойствъ:

$$
\begin{array}{ccc}
 & O & \\
H & \diagup\diagdown & H \\
CH_3.C & & C.CH_3 \\
| & & | \\
O & & O; \\
 & \diagdown\diagup & \\
 & HC & \\
 & \dot{C}H_3 &
\end{array}
$$

обыкновенно она принимается для паральдегида.

Сцѣпленіе двухъ или нѣсколькихъ молекулъ какого-нибудь тѣла такимъ образомъ, что оно обратно можетъ регенерироваться, называется *полимеризаціей*.

115. Совершенно въ другомъ видѣ происходитъ взаимное соединеніе молекулъ альдегида, при взаимодѣйствіи альдегида съ ѣдкимъ кали. Именно, если водный растворъ уксуснаго альдегида нагрѣвать съ концентрированнымъ ѣдкимъ кали, то жидкость окрашивается и, спустя короткое время, выдѣляются оранжеваго цвѣта аморфныя массы; альдегидъ *осмолился*. Такое оранжевое вещество называется *альдегидной смолой*; однако, если къ альдегиду прибавить немного разведеннаго ѣдкаго кали (или уксуснокислаго натрія, хлористаго цинка и др.), то и здѣсь образуется вещество того же самаго эмпирическаго состава, какъ и альдегидъ, но съ удвоенной молекулярной формулой, значитъ, $C_4H_8O_2$. Это соединеніе носитъ названіе *алдоль*; оно представляетъ собой жидкость, перегоняющуюся подъ уменьшеннымъ давленіемъ и легко полимеризующуюся. Алдоль обладаетъ свойствами альдегида и, напримѣръ, окисляется въ кислоту съ столькими же атомами углерода. Кислота, которая образуется при окисленіи и имѣетъ формулу $C_4H_8O_3$, оказывается *n*-оксимасляной кислотой, въ которой одинъ водородъ радикала замѣщенъ гидроксиломъ; она можетъ быть переведена въ масляную кислоту. Въ масляной же кислотѣ имѣется цѣпь изъ четырехъ углеродовъ; слѣдовательно, и въ алдолѣ нужно

допустить такую цѣпь. Поэтому здѣсь соединеніе молекулъ альдегида совершается при помощи углеродной связи. За это говоритъ также то обстоятельство, что изъ алдоля обратно не можетъ образоваться альдегидъ. Соединеніе альдегидныхъ молекулъ въ алдоль можно наглядно представить слѣдующими формулами, которыя одновременно выражаютъ свойства алдоля:

$$CH_3.C^H_O + HCH_2.C^H_O = CH_3.C^H_{OH}—CH_2.C^H_O.$$

уксусн. альд. уксусн. альд. алдоль.

Кромѣ указаннаго здѣсь порядка (перемѣщеніе одного изъ водородовъ одной молекулы альдегида въ другую), образованіе алдоля можно также представить такимъ образомъ, что молекула альдегида соединяется съ молекулой воды, и затѣмъ изъ этого продукта присоединенія и второй молекулы альдегида выдѣляется вода:

$$CH_3.C^H_O + H_2O = CH_3.C^H\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

$$CH_3.C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}_H + H.CH_2.COH = CH_3.C^H\begin{matrix}OH\\CH_2.CHO\end{matrix} + H_2O.$$

алдоль.

Допущеніе такого присоединенія воды съ послѣдующимъ выдѣленіемъ ея въ другомъ мѣстѣ можетъ иногда оказывать услуги при объясненіи реакцій. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказалось также возможнымъ доказать, что это дѣйствительно такъ происходитъ.

Алдоль является одновременно алкоголемъ и альдегидомъ; отсюда и названіе его *Альд(егид-алког)оль*.

Соединеніе молекулъ на счетъ углеродной связи, при которомъ, какъ при образованіи алдоля, нельзя больше простымъ способомъ обратно получить компоненты, называется *конденсаціей*.

Альдегидную смолу, по всей вѣроятности, нужно разсматривать, какъ продуктъ дальнѣйшей конденсаціи алдольныхъ молекулъ, но которая совершается съ отщепленіемъ воды, подобно тому какъ и самъ алдоль, при нагрѣваніи, легко отдаетъ одну молекулу воды и переходитъ въ кротоновый альдегидъ:

$$CH_3.CH.OH.CH_2.C^H_O - H_2O = CH_3.CH{=}CH.C^H_O.$$

алдоль кротоновый альдегидъ.

Конденсація высшихъ альдегидовъ происходитъ всегда такимъ образомъ, что изъ двухъ молекулъ альдегида, вступающихъ въ реакцію, одна отдаетъ водородъ, который былъ связанъ съ C-атомомъ, сосѣднимъ съ альдегидной группой, альдегидному кислороду другой молекулы, и переводитъ его въ OH, между тѣмъ какъ освобождающіяся одновременно углеродныя валентности взаимно насыщаются:

$$\begin{matrix}C_nH_{2n+1}.CH_2\\ |\\ C^H_O\end{matrix} + {}^H_O C.C_mH_{2m+1} = \begin{matrix}C_nH_{2n+1}.CH.CHOH.C_mH_{2m+1}.\\ C^H_O\end{matrix}$$

Реакціи на альдегиды.

116. Въ качествѣ таковыхъ служатъ: 1) Образованіе альдегидной смолы при дѣйствіи щелочей. 2) Возстановленіе аммiачнаго раствора серебра подъ вліяніемъ альдегида; для этой цѣли къ раствору азотнокислаго серебра прибавляютъ ѣдкаго кали, а затѣмъ осторожно аммiака, какъ разъ чтобы растворился осадокъ. Если немного такой жидкости смѣшать съ разведеннымъ водным растворомъ альдегида и нагрѣть, то выдѣляется металлическое серебро, которое осаждается на стѣнкахъ пробирки въ видѣ красиваго металлическаго зеркала. 3) Если альдегидъ прибавить къ раствору фуксина, обезцвѣченному сѣрнистой кислотой, то возобновляется красное окрашиваніе, вѣроятно въ силу образованія продукта конденсаціи.

Формальдегидъ, HC^{O}_{H}.

117. Мы видѣли, что муравьиная кислота обладаетъ нѣкоторыми свойствами, которыхъ не обнаруживаютъ прочія жирныя кислоты. Формальдегидъ представляетъ собой яркій примѣръ того явленія, что именно первый членъ гомологическаго ряда показываетъ свойства, особенныя, *отличныя отъ свойствъ высшихъ членовъ*.

Формальдегидъ получается окисленіемъ метиловаго алкоголя. Для этой цѣли черезъ раскаленную мѣдную или платиновую спираль пропускаютъ смѣсь воздуха и паровъ метиловаго алкоголя. Отъ этого спираль раскаливается и остается таковой даже по удаленіи пламени, если токъ газа проходитъ съ достаточной скоростью черезъ стеклянную трубку, въ которой помѣщается спираль. Образовавшійся формальдегидъ поглощается водой, въ которой онъ весьма легко растворимъ.

Кромѣ того муравьиный альдегидъ образуется при неполномъ горѣніи очень многихъ органическихъ веществъ, напр., дерево, торфъ и т. д., и вслѣдствіе этого попадаетъ въ атмосферный воздухъ.

При обыкновенной температурѣ онъ представляетъ собой газъ съ весьма удушливымъ запахомъ; путемъ охлажденія, съ помощью жидкой углекислоты и эфира, онъ можетъ быть превращенъ въ жидкость; точка кипѣнія —20°. При этой температурѣ онъ уже начинаетъ полимеризоваться; при повышенной температурѣ это совершается съ силой взрыва. При испареніи воднаго раствора надъ сѣрной кислотой газъ выдѣляется лишь отчасти; другая часть полимеризуется и остается въ видѣ бѣлой кристаллической массы. Молекулярный вѣсъ этого полимера (который получилъ названіе *оксиметилена*) еще неизвѣстенъ; при нагрѣваніи онъ снова даетъ формальдегидъ, откуда выходитъ, что мы имѣемъ передъ собой, дѣйствительно, полимерное образованіе. Съ аммiакомъ формальдегидъ не даетъ альдегидаммiака, но сложное соединеніе $C_6H_{12}N_4$, *гексаметилентетраминъ*, кристаллическое тѣло основного характера. Съ анилиномъ формальдегидъ даетъ характерный продуктъ конденсаціи, который можетъ также служить для его открытія

(283). Съ ѣдкимъ кали формальдегидъ не осмоляется, но даетъ метиловый алкоголь и муравьиную кислоту:

$$2CH_2O + H_2O = CH_3OH + HCOOH.$$

Оксимъ формальдегида также легко полимеризуется. Такимъ образомъ, оказывается, что у формальдегида и его дериватовъ существуетъ гораздо бо́льшая склонность къ полимеризаціи, чѣмъ у другихъ альдегидовъ.

Водный растворъ формальдегида (около 40%) продается подъ названіемъ *формоля* или *формалина*. Онъ употребляется (въ болѣе сильномъ разжиженіи) въ качествѣ дезинфецирующаго средства и для консервированія анатомическихъ препаратовъ. Именно, формоль имѣетъ замѣчательное свойство превращать бѣлковыя вещества въ совершенно твердую эластичную массу, вполнѣ нерастворимую въ водѣ. Содержимое куринаго яйца, напримѣръ, превращается подобнымъ образомъ въ теченіе получаса послѣ погруженія въ формоль; мозговое вещество принимаетъ консистенцію каучука, растворъ желатины становится твердой, прозрачной, нерастворимой въ водѣ массой, которая не имѣетъ запаха и можетъ быть истерта въ тонкій порошокъ.

Для *опредѣленія содержанія муравьинаго альдегида въ формалинѣ*, его вливаютъ въ избытокъ двунормальной натровой щелочи, а затѣмъ прибавляютъ перекиси водорода. Благодаря этому формальдегидъ количественно превращается въ муравьиную кислоту. Обратнымъ титрованіемъ еще имѣющагося свободнаго ѣдкаго натра опредѣляютъ количество формальдегида, такъ какъ 1 моль альдегида даетъ 1 моль кислоты. См. также **209**.

Уксусный альдегидъ, $CH_3C{}^{H}_{O}$.

118. Уксусный альдегидъ является типичнымъ соединеніемъ этого ряда, онъ обладаетъ тѣми свойствами, которыя выше указаны были вообще для альдегидовъ. Онъ получается окисленіемъ этиловаго спирта двухромокаліевой солью съ сѣрной кислотой; уксусный альдегидъ образуетъ жидкость, которая, по крайней мѣрѣ, въ слабыхъ растворахъ обладаетъ непріятнымъ запахомъ. Точка кипѣнія 22°, точка плавленія −118.45°. Онъ легко полимеризуется (**114**) въ паральдегидъ $C_6H_{12}O_3$.

При взаимодѣйствіи съ разведенной сѣрной кислотой уксусный альдегидъ не сполна переходитъ въ паральдегидъ; вѣрнѣе, наступаетъ состояніе равновѣсія:

$$C_6H_{12}O_3 \rightleftarrows 3C_2H_4O.$$

паральдегидъ альдегидъ.

Это равновѣсіе должно осуществляться и безъ катализатора (сѣрная к.); однако опытъ показалъ, что въ такомъ случаѣ (по крайней мѣрѣ, при температурахъ ниже примѣрно 130°) реакція протекаетъ такъ медленно, что смѣсь уксуснаго альдегида и его полимера даже спустя довольно долгое время не обнаруживаетъ замѣтнаго измѣненія своего состава. Такая смѣсь легко можетъ быть раздѣлена перегонкой на уксусный альдегидъ и парасоединеніе, такъ какъ ихъ точки кипѣнія отличаются почти на 100°. Отношенія между уксуснымъ альдегидомъ и паральдегидомъ, въ присутствіи или отсутствіи катализатора, легче всего разсмотрѣть съ помощью графическаго изображенія. На прилагаемомъ чертежѣ 32 точки кипѣнія смѣсей изъ уксуснаго альдегида и па-

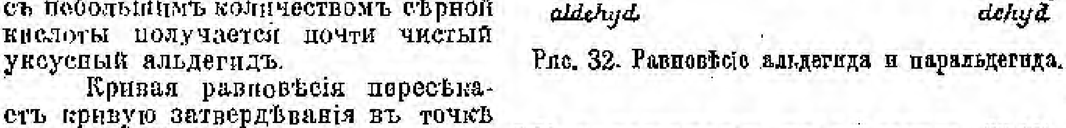
ральдегида представлены кривой *FHG*. Она построена такимъ образомъ, что смѣси извѣстнаго состава доводились до кипѣнія съ обратнымъ холодильникомъ и устанавливающаяся при этомъ температура отсчитывалась. Значитъ, точка *H* указываетъ, что смѣсь, содержащая 53.5% паральдегида, имѣетъ точку кипѣнія 41.7°.

Кривая *FJG* показываетъ составъ пара или, что то же самое, первыхъ порцій погона, которыя даютъ смѣси обоихъ тѣлъ. Слѣдовательно, если хотятъ знать, какой составъ имѣетъ дестиллятъ смѣси, кипящей при 80°, то отъ точки 80° проводятъ горизонтальную линію: ея пересѣченіе съ *FHG* опредѣляетъ составъ жидкости, а пересѣченіе съ *FJG*—составъ образующагося изъ нея пара.

Кривая *DEB* представляетъ часть кривой затвердѣванія паральдегида, если смѣшивать его съ возрастающими количествами уксуснаго альдегида. Какъ и всегда, такъ и въ этомъ случаѣ точка замерзанія чистаго вещества (паральдегида) понижается отъ прибавленія посторонняго тѣла (альдегидъ).

Все это относится къ смѣси неоднократно названныхъ тѣлъ въ отсутствіи катализатора. Но если его прибавить, то картина совершенно измѣняется. Теперь оказывается, что при всякой температурѣ смѣсь быстро принимаетъ опредѣленный составъ, при чемъ безразлично, исходить ли изъ чистаго вещества или изъ какой-либо смѣси. Слѣдовательно, каждой температурѣ отвѣчаетъ опредѣленное равновѣсіе между обоими веществами. Кривая *KHE* есть графическое представленіе этихъ равновѣсій. Она пересѣкаетъ при 41.7° кривую точекъ кипѣнія (точка *H*). Это значитъ, что всякія смѣси обоихъ веществъ, нагрѣтыя съ катализаторомъ, пріобрѣтаютъ температуру кипѣнія 41.7°. При этомъ жидкость имѣетъ составъ: 53.5% паральдегида и 46.5% уксуснаго альдегида. Напротивъ того, соотвѣтствующій ей паръ (точка *J*), содержитъ 97.5% уксуснаго альдегида. Такимъ образомъ, здѣсь имѣется объясненіе давно извѣстнаго факта, что перегонкой паральдегида съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты получается почти чистый уксусный альдегидъ.

Рис. 32. Равновѣсіе альдегида и паральдегида.



Кривая равновѣсія пересѣкаетъ кривую затвердѣванія въ точкѣ *E*; точка *E* отвѣчаетъ температурѣ 6.8° и содержанію паральдегида 88.1%. Слѣдовательно, всякая смѣсь + катализаторъ будетъ застывать при 6.8°, причемъ выдѣляется чистый паральдегидъ. И оба вещества въ присутствіи слѣдовъ кислоты должны будутъ вести себя точно также. Отношеніями, только что разъясненными, также давно уже эмпирически пользовались при приготовленіи паральдегида.

Есть еще другое соединеніе, *метальдегидъ* $C_6H_{12}O_3$, кристаллическое; оно также полимерно съ уксуснымъ альдегидомъ, такъ какъ при нагрѣваніи снова превращается въ обыкновенный альдегидъ. Оба полимера не даютъ реакцій альдегидовъ, напримѣръ, щелочами не осмоляются. Возможное дѣло, паральдегидъ и метальдегидъ представляютъ собой стереоизомерныя соединенія.

Кетоны.

119. Общія ихъ свойства были уже указаны выше. Первый членъ этого гомологическаго ряда можетъ содержать не менѣе трехъ атомовъ углерода. Общая формула кетоновъ $R.CO.R'$.

Опытъ показалъ, что при окисленіи кетоновъ совершается расщепленіе молекулы всегда при карбонильной группѣ (**107**); такимъ образомъ, окисленіе направляется въ то самое мѣсто, гдѣ уже находится кислородъ (**49**). Однако расщепленіе можетъ протекать въ двухъ различныхъ направленіяхъ:

$$R.|CO.R' \text{ или } R.CO.|R'.$$

Изъ метилнонилкетона $CH_3.\overset{I}{|}CO.\overset{II}{|}C_9H_{19}$, напримѣръ, могли бы образоваться муравьиная кислота CH_2O_2 и каприновая $C_{10}H_{20}O_2$, или уксусная кислота $C_2H_4O_2$ и пеларгоновая $C_9H_{18}O_2$, смотря по тому, происходитъ ли расщепленіе по линіи I и II, т.-е. остается ли связаннымъ съ углеродомъ карбонила R или R'. Фактически окисленіе происходитъ, т.-е. расщепленіе совершается по *обоимъ направленіямъ*, такъ что вообще при окисленіи кетона образуются четыре кислоты. Однако двѣ изъ нихъ могутъ оказаться тождественными между собой; напримѣръ, при окисленіи метилэтилкетона $CH_3.CO.C_2H_5$ одно направленіе расщепленія даетъ уксусную и уксусную, другое—муравьиную и пропіоновую. Впрочемъ, въ большинствѣ случаевъ преобладаетъ одно изъ расщепленій; большей частью то, при которомъ карбонилъ остается въ связи съ наименьшимъ радикаломъ. Окисленіе кетоновъ даетъ, такимъ образомъ, средство для опредѣленія положенія карбонильной группы.

Кетоны отличаются отъ альдегидовъ также своимъ отношеніемъ къ аммiаку. Оно въ точности изучено для перваго члена этого ряда, для ацетона; при этомъ образуются, съ выдѣленіемъ воды, сложныя соединенія, *диацетонаминъ* $C_6H_{13}NO$ ($2C_3H_6O+NH_3-H_2O$), *триацетонаминъ* $C_9H_{17}NO$ ($3C_3H_6O+NH_3-2H_2O$) и т. д.

Кетоны не полимеризуются, но способны образовать продукты конденсаціи.

Ацетонъ, $CH_3.CO.CH_3$.

120. Обыкновенно ацетонъ добывается изъ сырого древеснаго спирта (**46**) или сухой перегонкой уксуснокислой извести. Ацетонъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ своеобразнымъ запахомъ; точка кипѣнія 56.3°, точка плавленія −93.9°; уд. в. (0°) 0.812. Ацетонъ является превосходнымъ растворителемъ для многихъ органическихъ соединеній и во всѣхъ пропорціяхъ смѣшивается съ водой. При возстановленіи образуется изопропиловый алкоголь. Оксимъ его твердое, кристаллическое тѣло съ точкой плавленія 59°.

Важное для медицины вещество, *сульфоналъ*, который имѣетъ широкое приложеніе въ качествѣ снотворнаго средства, готовится изъ ацетона слѣдую-

нымъ образомъ: ацетонъ соединяется, въ присутствіи соляной кислоты, съ этилмеркаптаномъ, выдѣляя при этомъ воду:

$$(CH_3)_2CO + 2HSC_2H_5 = (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O.$$

диметил-диэтилмеркантолъ.

При окисленіи $KMnO_4$ два атома сѣры указаннаго тѣла переходятъ въ группы SO_2; значитъ образуется:

$(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$ — *ацетондиэтилсульфонъ* или сульфоналъ. Кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ и трудно растворяется въ холодной водѣ. Точка плавленія 126°.

Тіоальдегиды и тіокетоны.

121. Подъ этими названіями разумѣются соединенія, содержащія, на мѣстѣ кислорода альдегидовъ и кетоновъ, сѣру. Тіоуксусный альдегидъ неизвѣстенъ, но извѣстна его полимерная форма, *тритіоуксусный альдегидъ* $C_3H_{12}S_3$: онъ получается пропусканіемъ H_2S въ альдегидъ въ присутствіи соляной кислоты. При окисленіи онъ дастъ трисульфонъ (67), такъ какъ каждый пай S окисляется въ группу SO_2.

Ацетонъ самъ по себѣ не обнаруживающій способности къ полимеризаціи, пріобрѣтаетъ ее въ сильной степени, когда кислородъ его замѣщается сѣрой, что можетъ происходить совершенно аналогичнымъ образомъ, какъ и у альдегида причемъ образуется *тритіоацетонъ*, $C_9H_{18}S_3$.

Ненасыщенные углеводороды.

I. Этеновые углеводороды, C_nH_{2n} (олефины).

Способы образованія.

122. 1) Эти углеводороды образуются: 1) при сухой перегонкѣ многихъ сложныхъ углеродистыхъ соединеній, чѣмъ объясняется ихъ нахожденіе въ свѣтильномъ газѣ (4—5%).

2) Отщепленіемъ воды изъ алкоголей $C_nH_{2n+2}O$:

$$C_5H_{11}OH = C_5H_{10} + H_2O.$$

Это достигается иногда простымъ нагрѣваніемъ (у третичныхъ алкоголей), большей же частью нагрѣваніемъ съ водоотнимающими средствами, напримѣръ, съ концентрированной сѣрной кислотой, безводнымъ хлористымъ цинкомъ и др. Вторичные и третичные алкоголи отщепляютъ воду легче, чѣмъ первичные.

3) Изъ галоидныхъ алкиловъ отщепленіемъ галоидоводородной кислоты, въ особенности изъ іодюровъ. Это производится нагрѣваніемъ съ алкогольнымъ ѣдкимъ кали (растворъ ѣдкаго кали въ спирту):

$$C_nH_{2n+1}J + KOC_2H_5 = C_nH_{2n} + KJ + C_2H_5OH.$$

Вмѣстѣ съ тѣмъ образуются также эфиры (**62**):

$$C_nH_{2n+1}J + KOC_2H_5 = C_nH_{2n+1}.OC_2H_5 + KJ.$$

Преобладаетъ первая изъ двухъ реакцій, если употребляются *іодистыя* производныя; вторичные и третичные іодюры особенно легко даютъ ненасыщенные углеводороды.

Обзоръ углеводородовъ $C_n H_{2n}$.

Названіе.	Формулы.	Точка кипѣнія.	Названіе.	Формулы.	Точка кипѣнія.
Этиленъ	C_2H_4	—103°	Гептиленъ. . . .	C_7H_{14}	98°
Пропиленъ. . . .	C_3H_6	—	Октиленъ. . . .	C_8H_{16}	124
n-бутиленъ. . . .	C_4H_8	—5	Нониленъ. . . .	C_9H_{18}	153
n-амиленъ	C_5H_{10}	+35	Дециленъ. . . .	$C_{10}H_{20}$	172
Гексиленъ	C_6H_{12}	68	Ундециленъ. . .	$C_{11}H_{22}$	195

Названіе членовъ этого ряда составляются такимъ образомъ, что въ названіи насыщеннаго углеводорода окончаніе „анъ" замѣняется „иленъ". Углеводороды этого ряда называютъ общимъ именемъ *олефиновъ* или *этеновыхъ* углеводородовъ или углеводородовъ этиленоваго ряда.

Чтобы указать мѣсто двойной связи, олефины обозначаютъ иногда, какъ замѣщенные этилены, напримѣръ, $CH_3.CH{:}CH.CH_3$ называется *симметричный диметилэтиленъ*, $(CH_3)_2.C{:}CH_2$—*несимметричный диметилэтиленъ*.

Свойства олефиновъ.

123. Какъ показываетъ взглядъ на вышеприведенную таблицу, самые низшіе члены этого гомологическаго ряда—газы; въ водѣ они мало растворимы. Высшіе жидкіе и твердые олефины не растворяются въ водѣ, но хорошо въ алкоголѣ и эфирѣ. Уд. вѣсъ (при точкѣ плавленія) составляетъ у низшихъ членовъ 0.63 и повышается съ возрастаніемъ числа углеродовъ почти до 0.79.

Среди химическихъ свойствъ на первомъ планѣ выступаетъ ихъ способность къ присоединенію; поэтому ихъ называютъ *ненасыщенными* соединеніями.

Къ числу тѣлъ, которыя очень легко присоединяются олефинами (а равно вообще тѣлами съ двойной связью), прежде всего принадлежатъ галоиды, особенно бромъ. Такое присоединеніе брома служитъ *реактивомъ на двойную связь*. Именно, если взболтать тѣло, содержащее двойную связь, съ бромной водой, то она обезцвѣчивается. Другой реактивъ на двойную связь, предложенный Байеромъ, состоитъ въ взбалтываніи съ $KMnO_4$ и углекислымъ натромъ. Въ случаѣ многократной связи углеродовъ, фіолетовая окраска марганцовокислаго калія исчезаетъ очень быстро, и появляется бурокрасный хлопчатый осадокъ гидрата перекиси марганца. Для тѣлъ, которыя, подобно, напримѣръ, альдегидамъ, и безъ того даютъ эту реакцію, понятно, она не приложима для настоящей цѣли, но является удобной для такихъ, какъ углеводороды, ненасыщенныя кислоты и т. д.

Изъ галоидоводородныхъ кислотъ особенно легко присоединяется іодистый водородъ; при этомъ образуются галоидные алкилы.

Концентрированная сѣрная кислота (иногда приходится употреблять дымящую) присоединяется съ образованіемъ эфировъ сѣрной кислоты. При этомъ присоединеніи, какъ и въ случаѣ галоидоводорода,

слѣдуетъ замѣтить, что кислотный остатокъ присоединяется къ тому атому углерода съ двойной связью, который наиболѣе бѣденъ водородомъ. Если, напримѣръ, изобутиленъ, $\frac{CH_3}{CH_3} > C : CH_2$, обработать сѣрной или іодистоводородной кислотой, то образуется:

$$\frac{CH_3}{CH_3} > \underset{\displaystyle OSO_3H}{\overset{}{C}} - CH_3 \quad \text{или} \quad \frac{CH_3}{CH_3} > \underset{\displaystyle J}{C} - CH_3.$$

Этотъ фактъ можно выразить и такъ, что при присоединеніи существуетъ тенденція къ увеличенію метильныхъ группъ въ молекулѣ.

Далѣе можетъ быть присоединена хлорноватистая кислота $Cl.OH$. Здѣсь образуются галоидгидрины, производныя двуатомныхъ алкоголей:

$$CH_2{=}CH_2 + ClOH \;=\; CH_2Cl.CH_2OH \text{ (хлоргидринъ этиленгликоля).}$$

124. Олефины могутъ присоединять также сами себя, т.-е. конденсироваться. Это происходитъ, напримѣръ, у бутилена и амилена подъ вліяніемъ сѣрной кислоты средней концентраціи (этиленъ не можетъ конденсироваться). Можно представлять эту конденсацію такъ, что сперва присоединяется сѣрная кислота, а затѣмъ другая молекула этилена дѣйствуетъ на образовавшуюся сначала алкилсѣрную кислоту:

$$\frac{CH_3}{CH_3} > C : CH_2 \text{ даетъ } (CH_3)_2\underset{\displaystyle \boxed{OSO_3H + H}\,HC{:}C(CH_3)_2 \longrightarrow}{C} - CH_3$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2.\underset{\displaystyle HC = C(CH_3)_2.}{C} - CH_3$$

Простѣйшій членъ этого ряда, *метиленъ* CH_2, до сихъ поръ не удалось изолировать. Были, между прочимъ, попытки приготовить его изъ хлористаго метила, отнятіемъ HCl. При этомъ получался, однако, этиленъ вмѣсто метилена, т. е. двѣ CH_2-группы соединяются въ одну молекулу.

Этиленъ.

125. Этотъ газъ получается обыкновенно нагрѣваніемъ смѣси этиловаго алкоголя и сѣрной кислоты. Сперва образуется этилосѣрная кислота (**60**), которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи расщепляется на этиленъ и сѣрную кислоту:

$$C_2H_5.SO_4H \;=\; C_2H_4 + H_2SO_4.$$

Между тѣмъ, какъ при образованіи эфира температуру не повышаютъ за 140° и безпрерывно приливаютъ новыя порціи алкоголя, здѣсь, напротивъ того, температуру повышаютъ, не прибавляя вновь

алкоголя. Такое усиленное нагрѣваніе влечетъ за собой частичное обугливаніе, которое въ свою очередь производитъ выдѣленіе SO_2 и CO_2, отъ которыхъ газообразный этиленъ освобождается промываніемъ черезъ разведенную щелочь.

Болѣе чистый продуктъ получаютъ, спуская по каплямъ этиловый алкоголь на фосфорную кислоту, нагрѣтую до 200°, и затѣмъ температуру повышаютъ еще до 220°. Этиленъ можетъ быть приготовленъ изъ бромистаго этилена $C_2H_4Br_2$, дѣйствіемъ на него цинка, покрытаго слоемъ мѣди, при чемъ цинкъ легко отнимаетъ два атома брома. Этиленъ имѣетъ своеобразный, слегка сладковатый запахъ и горитъ свѣтящимся пламенемъ. При пропусканіи въ бромъ онъ быстро образуетъ бромистый этиленъ $C_2H_4Br_2$. Въ водѣ и алкоголѣ онъ немного растворимъ. Концентрированной сѣрной кислотой при 170° онъ легко поглощается съ образованіемъ этилосѣрной кислоты.

Замѣчательно наблюденіе Сабатье, который показалъ, что смѣсь водорода и этилена около 300°, при пропусканіи надъ порошкомъ никкеля, количественно превращается въ этанъ.

Амилены.

126. Смѣсь различныхъ изомерныхъ амиленовъ, содержащая при этомъ пентанъ, технически получается нагрѣваніемъ сивушнаго масла (**47**) съ хлористымъ цинкомъ.

Изомерные амилены можно раздѣлить по двумъ методамъ, которые могутъ примѣняться также и въ другихъ подобныхъ случаяхъ Одинъ основанъ на томъ, что нѣкоторые изомеры при низкой температурѣ растворяются въ смѣси равныхъ объемовъ воды и концентрированной сѣрной кислоты, съ образованіемъ амилосѣрной кислоты, а другіе нѣтъ. Но при такой обработкѣ часть амиленовъ переходитъ въ продукты конденсаціи (*диамиленъ*, *триамиленъ*). Другой методъ основывается на весьма различной скорости, съ которой изомерные амилены присоединяютъ іодистый водородъ.

О природѣ двойной связи углеродовъ.

127. Въ предшествующемъ было допущено, что въ олефинахъ находится двойная связь между атомами углерода. Однако такое допущеніе было вполнѣ произвольно. Относительно связи углеродныхъ атомовъ въ ненасыщенныхъ тѣлахъ *a priori* можно исходить изъ различныхъ предположеній, изъ которыхъ приходится сдѣлать выборъ.

Вопросъ сводится къ слѣдующимъ возможностямъ:

1. *Допущеніе двух- или трехзначныхъ углеродныхъ атомовъ*, напримѣръ для соединенія C_3H_6:

$$CH_3 - \overset{II}{C} - CH_3 \text{ или } \overset{III}{CH_2}.\overset{III}{CH}.CH_3.$$

2. *Допущеніе свободныхъ единицъ сродства*, при чемъ опять можно различать два случая:

a) Нѣсколько свободныхъ единицъ у одного и того же атома углерода, напримѣръ, C_3H_6:

$$CH_3.\underset{\|}{C}.CH_3.$$

b) Свободныя единицы сродства у различныхъ углеродовъ:

$$\underset{|}{CH_2}.\underset{|}{CH}.CH_3.$$

3. *Двойная связь углеродовъ:*

$$CH_3.CH = CH_2.$$

4. *Циклическая связь:*

$$CH_2 - CH_2$$
$$\diagdown \quad \diagup$$
$$CH_2.$$

Всѣ ненасыщенныя соединенія, какъ мы видѣли, обнаруживаютъ общее свойство легко переходить въ насыщенныя путемъ присоединенія атомовъ или атомныхъ группъ. Если изслѣдовать, что за продукты присоединенія при этомъ образуются, и какимъ образомъ, съ другой стороны, изъ насыщенныхъ соединеній, отщепленіемъ галоидоводородовъ и т. д., образуются ненасыщенныя, то можно рѣшить выборъ между вышеприведенными четырьмя возможностями.

При этомъ сначала замѣтимъ, что для результата присоединенія совершенно безразлично, принять ли одинъ углеродъ за двухзначный, или же допустить двѣ свободныхъ единицы сродства у того же самаго углерода. Все равно, признать ли, напримѣръ, для *пропилена* структуру $CH_3.\overset{II}{C}.CH_3$ или $CH_3.\underset{\|}{C}.CH_3$; въ обоихъ случаяхъ отъ присоединенія брома будетъ получаться то же самое тѣло $CH_3.CBr_2.CH_3$. Равнымъ образомъ допущеніе трехзначныхъ атомовъ углерода будетъ приводить къ тѣмъ же самымъ продуктамъ присоединенія, какъ и допущеніе свободныхъ единицъ сродства у различныхъ углеродовъ: $\overset{III}{CH_2}-\overset{III}{CH_2}$ съ двумя трехзначными углеродами и $\underset{|}{CH_2}-\underset{|}{CH_2}$ съ свободными единицами сродства, оба будутъ давать съ бромомъ CH_2Br-CH_2Br. По этой причинѣ при обсужденіи возможныхъ случаевъ можно соединить въ одно случаи 1 и 2.

Легко показать, что въ ненасыщенныхъ соединеніяхъ присоединеніе происходитъ не къ одному только углеродному атому. Если бы былъ именно такой случай, то продуктъ присоединенія, напримѣръ, этилена, хлористый этиленъ, $C_2H_4Cl_2$, долженъ былъ бы имѣть строеніе CH_3-CHCl_2 и самому этилену принадлежала бы формула CH_3-CH.

Такимъ образомъ, хлористый этиленъ былъ бы тождественъ съ продуктомъ реакціи между PCl_5 и альдегидомъ $CH_3.CHO$; потому что при замѣнѣ кислорода въ послѣднемъ двумя атомами хлора получается соединеніе $CH_3.CHCl_2$. Но продуктъ присоединенія хлора къ этилену

(*хлористый этиленъ*) и соединеніе изъ альдегида $C_2H_4Cl_2$ (*хлористый этилиденъ*) оказываются *различными*. Равнымъ образомъ *хлористый пропиленъ* $C_3H_6Cl_2$, образующійся черезъ присоединеніе хлора къ пропилену, отличается отъ продукта взаимодѣйствія PCl_5 съ ацетономъ $CH_3.CCl_2.CH_3$ (*метилхлорацетолъ*) и пропіоновымъ альдегидомъ $CH_3.CH_2.CHCl_2$ (*хлористый пропилиденъ*). Слѣдовательно, для этилена не подходитъ формула $CH_3.\overset{II}{CH}$ или $CH_3.\underset{\|}{CH}$, для пропилена—ни одна изъ формулъ $CH_3.\underset{\|}{\overset{II}{C}}.CH_3$ или $CH_3.CH_2.\underset{\|}{CH}$ или $CH_3.\overset{II}{C}.CH_3$ или $CH_3.CH_2.\overset{II}{CH}$.

Дальнѣйшее пониманіе строенія ненасыщенныхъ соединеній пріобрѣтается при разсмотрѣніи слѣдующихъ фактовъ:

Изъ *n*-іодистаго пропила $CH_3.CH_2.CH_2J$, отщепленіемъ іодистаго водорода, можно получить пропиленъ. Однако, то же самое соединеніе образуется, если отъ іодистаго изопропила отщепляется іодистый водородъ. Отсюда слѣдуетъ, что пропиленъ не можетъ имѣть формулъ $CH_3.CH_2.CH_2$ или (кольцо: CH_2 над $CH_2—CH_2$), но остается еще возможной только:

$CH_3.\underset{|}{CH}.\underset{|}{CH_2}$, $CH_3.\overset{III}{CH}.\overset{III}{CH_2}$ или $CH_3.CH{=}CH_2$.

Точно такимъ же путемъ образуется *изобутиленъ* C_4H_8 отщепленіемъ іодистаго водорода какъ изъ *іодистаго изобутила* $(CH_3)_2.C\,\boxed{H\,|\,CH_2\,|\,J}$, такъ и изъ *іодистаго триметилметана* $(CH_3)_2.C\,\boxed{J\,|\,CH_2\,|\,H}$. Отсюда слѣдуетъ, что изобутиленъ можетъ выражаться одной изъ слѣдующихъ формулъ: $(CH_3)_2\underset{|}{C}-\underset{|}{CH_2}$, $(CH_3)_2\overset{III}{C}-\overset{III}{CH_2}$ или $(CH_3)_2C{=}CH_2$.

Изъ этихъ двухъ примѣровъ видно, *что при отщепленіи галоидоводорода отъ галоиднаго алкила, галоидъ и водородъ отнимаются отъ двухъ непосредственно связанныхъ между собой углеродныхъ атомовъ.*

Слѣдующіе примѣры должны еще ближе пояснить это общее правило: допустимъ, что отъ іодистаго пентила $\frac{CH_3}{C_2H_5}{>}CH.CH_2J$ отнимается іодистый водородъ; согласно вышеприведенному правилу, *амиленъ*, при этомъ образующійся, C_5H_{10}, долженъ имѣть строеніе $\frac{CH_3}{C_2H_5}{>}\underset{|}{C}-\underset{|}{CH_2}$.

Такъ это и есть на самомъ дѣлѣ, потому что, если къ этому амилену снова присоединяется HJ, то образуется не исходный іодистый пентилъ, но іодистое соединеніе $\frac{CH_3}{C_2H_5}{>}CJ.CH_3$, что можно доказать, замѣщая J на OH и сравнивая полученный третичный алкоголь съ алкоголемъ того же состава, который съ своей стороны, можетъ быть приготовленъ синтезомъ, указаннымъ въ 111.

То же самое оказалось съ другимъ іодистымъ пентиломъ $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2J$; отнятіе HJ дало C_5H_{10}; присоединеніе HJ къ этому продукту дало іодюръ $(CH_3)_2.CH.CHJ.CH_3$, строеніе котораго было доказано превращеніемъ въ алкоголь, который на основаніи окисленія въ кетонъ, оказался вторичнымъ.

Благодаря изслѣдованію Бутлерова доказано далѣе, что отщепленіе галоидоводорода не происходитъ, если галоидъ и водородъ не могутъ уходить отъ двухъ непосредственно связанныхъ углеродныхъ атомовъ. Бутлеровъ исходилъ при этомъ изъ изобутилена $(CH_3)_2C:CH_2$, къ которому были присоединены два атома брома: $(CH_3)_2.CBr.CH_2Br$. Когда отъ этого соединенія былъ отнятъ HBr, образовалось $(CH_3)_2C:CHBr$: структура этого соединенія выясняется на основаніи окисленія, которое приводитъ къ ацетону:

$$(CH_3)_2.C:CHBr \longrightarrow (CH_3)_2.CO.$$

Отъ этого *монобромбутилена* $(CH_3)_2C:CHBr$ никакимъ путемъ не удалось еще отнять HBr. Въ самомъ дѣлѣ, это соединеніе не содержитъ водорода при томъ углеродѣ, который стоитъ непосредственно по сосѣдству съ углеродомъ, связаннымъ съ бромомъ.

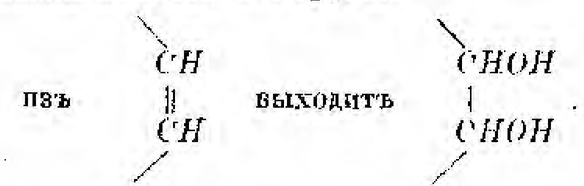
128. На основаніи сказаннаго можно заключить, что для ненасыщенныхъ углеродныхъ цѣпей остается возможность дѣлать выборъ только изъ трехъ структурныхъ формулъ: 1) двѣ свободныхъ единицы сродства при двухъ непосредственно связанныхъ между собой углеродныхъ атомахъ: $R-\underset{|}{C}H-\underset{|}{C}H-R'$; 2) трехзначные атомы углерода, непосредственно связанные между собой $R.\overset{III}{C}H-\overset{III}{C}H.R'$; 3) двойная связь между двумя углеродными атомами: $R-CH=CH-R'$.

Приходится отдать предпочтеніе двойной связи по слѣдующимъ основаніямъ. При допущеніи свободныхъ единицъ сродства и трехзначныхъ C-атомовъ прежде всего является страннымъ, что они могутъ находиться не иначе. какъ въ непосредственной связи другъ съ другомъ, такъ какъ трудно понять, почему свободныя единицы сродства не могутъ существовать также у болѣе отдаленныхъ другъ отъ друга атомовъ углерода; столь же мало понятно, почему трехзначные атомы C всегда должны стоять непосредственно рядомъ другъ съ другомъ. Во-вторыхъ, опытъ показалъ, что нѣтъ ненасыщенныхъ соединеній, въ которыхъ можно было бы допустить нечетное число свободныхъ единицъ сродства или трехзначныхъ атомовъ углерода. За насыщенными углеводородами C_nH_{2n+2} слѣдуютъ по порядку содержанія водорода C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} и т. д. Углеводороды C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n-1} и т. д., въ которыхъ можно представить одну или три свободныхъ единицы сродства или трехзначные C-атомы, не существуютъ; дѣло въ томъ, что попытки изолировать метилъ CH_3, этилъ C_2H_5 и т. д., оказались совершенно безуспѣшными; въ этомъ нельзя также не видѣть основанія противъ свободныхъ единицъ сродства или трехзначныхъ C-атомовъ. При допущеніи же двойной связи оба факта находятъ вполнѣ естественное объясненіе, потому что въ такомъ случаѣ отщепленіе галоидоводорода *должно* происходить у непосредственно рядомъ другъ съ другомъ стоящихъ атомовъ углерода; въ такомъ случаѣ, очевидно, соединенія C_nH_{2n+1} являются невозможными. Такимъ образомъ, изъ

различныхъ возможныхъ объясненій строенія непредѣльныхъ соединеній, выставленныхъ въ **127**, только допущеніе двойной связи въ состояніи дать объясненіе наблюдаемымъ фактамъ. Поэтому необходимо допустить двойную связь.

На основаніи невозможности свободныхъ связей въ углеродныхъ цѣпяхъ по аналогіи можно заключить, что таковыя недопустимы также у другихъ атомовъ съ многократными связями (азотъ въ нитрилахъ, кислородъ въ альдегидахъ и кетонахъ и т. д.).

129. Но допущеніе многократныхъ связей наталкивается на нѣкоторое затрудненіе при объясненіи способности къ присоединенію, общей всѣмъ названнымъ тѣламъ. Не разъ уже было указано на то, что углеродныя связи трудно разрываются (**40**); здѣсь же оказывается, что двойная связь углеродовъ очень легко нарушается благодаря присоединенію и переходитъ въ простую. И еще болѣе странно то, что, какъ показалъ опытъ, при окисленіи какого-либо тѣла, имѣющаго въ себѣ двойную связь углеродовъ, углеродная цѣпь разрывается какъ разъ на мѣстѣ этой связи. Что касается послѣдняго пункта, то для него найдено удовлетворительное объясненіе. Именно, во многихъ случаяхъ возможно было показать, что при окисленіи тѣлъ съ двойной связью углеродовъ распаденіе углеродной цѣпи въ мѣстѣ двойной связи наступаетъ не сразу, но сначала получается продуктъ присоединенія, при чемъ возникаютъ двѣ *OH*-группы:



Такой промежуточный продуктъ иногда удается изолировать.

Теперь, если окисленіе, по общему правилу, указанному въ **49**, дѣйствуетъ дальше въ томъ мѣстѣ, въ которомъ оно уже началось, то распаденіе углеродной цѣпи должно наступать тамъ, гдѣ находилась двойная связь. Такимъ образомъ, предстоитъ только еще отыскать объясненіе той легкости, съ которой происходитъ присоединеніе. Для этого нужно составить себѣ нѣкоторыя представленія о томъ, какъ совершается связь двухъ атомовъ.

Единицу сродства можно разсматривать, какъ притяженіе, которое производитъ одинъ атомъ на другой. Если атомъ обладаетъ болѣе чѣмъ одной единицей сродства, то можно допустить, что притяженіе, производимое въ нѣсколькихъ направленіяхъ, концентрируется въ опредѣленныхъ пунктахъ поверхности атома, подобно тому какъ, скажемъ, притяженіе, производимое магнитомъ, концентрируется на обоихъ его полюсахъ; дѣло въ томъ, что при равномѣрномъ распредѣленіи притягательной способности по всей поверхности атома, трудно было бы понять, почему каждому элементу свойственна опредѣленная валентность. Разъ углеродъ четырехзначенъ, то на его поверхности должны находиться четыре такого рода пункта, „полюсы“, лежащіе въ углахъ правильнаго тетраэдра (**53**). При простой связи два такихъ

полюса различныхъ C-атомовъ, въ силу взаимнаго притяженія, стремится, по возможности, приблизиться другъ къ другу.

Байеръ представляетъ себѣ, что единицы сродства—полюсы—на поверхности C-атома могутъ смѣщаться. Благодаря этому смѣщенію возникаетъ нѣкоторое „напряженіе", которое стремится опять привести единицы сродства въ ихъ первоначальное положеніе. Если, напримѣръ, простая связь между двумя атомами углерода переходитъ въ двойную, то отъ этого направленія единицъ сродства должны претерпѣвать значительное смѣщеніе:

$$-C\text{--------}C- \qquad -C\text{----}-C-$$

Возникающее отсюда напряженіе обусловливаетъ легкую разрываемость двойной связи. Будетъ показано, что эта „теорія напряженія" Байера можетъ объяснять важныя явленія.

Приведенныя соображенія доказываютъ, что на двойную связь не слѣдуетъ смотрѣть, какъ на удвоенную простую, что на первый взглядъ позволяетъ предполагать выраженіе „двойная связь".

II. Полиметиленовыя соединенія, C_nH_{2n}.

(Циклическіе параффины).

130. Изомернымъ съ олефинами является рядъ углеводородовъ C_nH_{2n}, которые отличаются отъ нихъ особенно тѣмъ, что не обладаютъ способностью къ присоединеніямъ (или, по крайней мѣрѣ, лишь въ очень слабой степени). Большей частью это очень прочныя соединенія; напримѣръ, пентаметиленъ, C_5H_{10}, по своимъ свойствамъ походитъ на n-пентанъ C_5H_{12}. Реакціи, при которыхъ образуются эти тѣла будутъ изучены позднѣе (**260–262**); онѣ заставляютъ допустить въ этихъ соединеніяхъ кольцеобразно замкнутую цѣпь углеродныхъ атомовъ.

III. Углеводороды, C_nH_{2n-2}.

131. Для этихъ соединеній, содержащихъ на четыре водорода меньше, чѣмъ въ параффинахъ, возможны различныя структурныя формулы. Прежде всего, углеводороды будутъ имѣть эмпирическую формулу C_nH_{2n-2}, если въ нихъ есть двѣ двойныхъ связи, напримѣръ:

$$CH_2=CH-CH=CH_2.$$

Затѣмъ, тѣла съ такъ наз. *тройной связью* имѣютъ тотъ же самый эмпирическій составъ, напримѣръ:

$$CH_3.C\equiv CH.$$

Основанія, по которымъ вмѣсто свободныхъ единицъ сродства принимаютъ тройную связь, совершенно одинаковы съ тѣми, которыя были приведены (**128**) противъ свободныхъ единицъ сродства у олефиновъ.

A. Углеводороды съ тройной связью.

Номенклатура.

132. Первый членъ C_2H_2 называется *ацетиленъ*, второй C_3H_4 *аллиленъ*; высшіе члены представляются большей частью, какъ замѣщенные ацетилены, напримѣръ, *этилацетиленъ* C_4H_6, *бутилацетиленъ* C_6H_{10} и т. д.

Образованіе.

1. При сухой перегонкѣ сложныхъ соединеній; поэтому ацетиленъ встрѣчается въ свѣтильномъ газѣ.

2. Отнятіемъ двухъ молей галоидоводорода изъ соединеній $C_nH_{2n}X_2$ (X = галоидъ), образующихся присоединеніемъ галоида къ олефинамъ:

$$CH_2Br-CH_2Br \quad - \quad 2HBr \longrightarrow CH \equiv CH.$$

Это совершается легче всего при нагрѣваніи съ алкогольнымъ кали.

Въ присоединеніи галоида съ послѣдующимъ отщепленіемъ галоидоводорода имѣется общее средство для перехода къ ненасыщеннымъ соединеніямъ. Допустимъ, что исходный матеріалъ былъ C_nH_{2n+2}. Дѣйствіемъ хлора или брома отсюда можно добыть $C_nH_{2n+1}Br$; нагрѣваніе съ алкогольнымъ кали даетъ C_nH_{2n}; присоединяя Br, имѣемъ $C_nH_{2n}Br_2$; отщепленіемъ $2HBr$ получается C_nH_{2n-2}. Къ этому послѣднему соединенію снова можно присоединить Br и т. д.

3. Отщепленіемъ $2HCl$ отъ соединеній $C_nH_{2n}Cl_2$, которыя образовались дѣйствіемъ PCl_5 на альдегиды и кетоны:

$$CH_3.CHCl_2 - 2HCl \quad = \quad CH \equiv CH.$$
$$CH_3.CCl_2.CH_3 - 2HCl \quad = \quad CH_3.C \equiv CH.$$

Въ послѣднемъ случаѣ можно было бы ожидать, какъ при методѣ № 2, что отщепленіе галоидоводорода можетъ протекать и иначе, именно такъ, что возникали бы двѣ двойныхъ связи, напримѣръ:

$$CH_3.CCl_2.CH_3 - 2HCl \quad = \quad CH_2 = C = CH_2.$$
или $$CH_3.CHBr.CHBr.CH_3 - 2HBr \quad = \quad CH_2 = CH.CH = CH_2.$$

Однако опытъ показалъ, что этого не бываетъ. Какова формула получающагося соединенія, это можно рѣшить путемъ изученія его продуктовъ присоединенія брома и на основаніи характерныхъ реакцій такихъ соединеній, которыя содержатъ группу $\equiv CH$ (см. ниже).

Нѣкоторые изъ углеводородовъ, полученныхъ вышеописанными методами, обнаруживаютъ весьма характерное отношеніе къ аммiачному раствору полухлористой мѣди или серебра, благодаря чему они легко и рѣзко могутъ быть обнаружены. Если въ такіе растворы пропускать газообразный ацетиленъ, то выдѣляются весьма объемистыя массы, нерастворимыя въ амміакѣ и водѣ. При этомъ, путемъ замѣщенія водорода металлами, образуются металлическія соединенія, обладающія взрывчатыми свойствами. Мѣдныя соединенія желтаго или краснаго цвѣта, серебряныя—бѣлаго. Подобно самому ацетилену, изъ числа высшихъ гомологовъ всегда даютъ металлическія производныя

именно тѣ, которые образовались изъ двугалоидныхъ соединенiй, приготовленныхъ изъ альдегидовъ. На основанiи образованiя въ нихъ входитъ группа $\equiv CH$:

$$C_nH_{2n+1}.CH_2.CHO \longrightarrow C_nH_{2n+1}.CH_2.CHCl_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}.C \equiv CH.$$

Отсюда слѣдуетъ, что *свойство давать металлическiя соединенiя связано съ присутствiемъ группы* $\equiv CH$; водородъ названной группы замѣщается металлами. Съ этимъ представленiемъ согласуется то, что только изъ такихъ двухлористыхъ соединенiй, которыя образовались изъ *метил*-кетоновъ замѣщенiемъ O на Cl_2, получаются углеводороды, способные давать металлическiя производныя:

$$\underset{\text{метил—R—кетонъ}}{C_nH_{2n+1}.CO.CH_3} \longrightarrow C_nH_{2n+1}.CCl_2CH_3 \longrightarrow \underset{\text{дастъ металл. соед.}}{C_nH_{2n+1}.C \equiv CH},$$

тогда какъ тѣ углеводороды, которые получены подобнымъ образомъ изъ другихъ кетоновъ, съ металлами не даютъ соединенiй, напримѣръ:

$$C_2H_5.CO.C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5.CCl_2.CH_2.CH_3 \longrightarrow \underset{\text{не даетъ металл. соед.}}{C_2H_5.C \equiv C.CH_3}.$$

Изомерные углеводороды съ двумя двойными связями также не даютъ металлическихъ соединенiй.

Изъ металлическихъ производныхъ дѣйствiемъ разведенныхъ кислотъ легко выдѣлить углеводороды въ свободномъ видѣ. Благодаря этому имѣется средство получать въ чистомъ видѣ и изолировать изъ смѣсей съ другими газами тѣ углеводороды C_nH_{2n-2}, которые даютъ металлическiя производныя.

Углеводороды этого ряда могутъ присоединять четыре моля галоида или два моля галоидоводорода. Подъ влiянiемъ ртутныхъ солей они присоединяютъ также воду и даютъ альдегиды или кетоны, напримѣръ:

$$CH \equiv CH + H_2O = CH_3.CHO$$
$$CH_3.C \equiv CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3.$$

При этомъ сперва образуются сложныя ртутныя соединенiя. Если, напримѣръ, въ растворъ сулемы ($HgCl_2$) пропускать аллиленъ C_3H_4, то образуется осадокъ состава $3HgCl_2.3HgO.2C_3H_4$, который при разложенiи соляной кислотой даетъ ацетонъ.

Углеводороды этого ряда обладаютъ способностью уплотняться. Иногда конденсируются три молекулы, напримѣръ, ацетиленъ C_2H_2— въ бензолъ, C_6H_6, диметилацетиленъ, C_4H_6, — въ гексаметилбензолъ $C_{12}H_{18}$. У ацетилена производятъ конденсацiю нагрѣванiемъ, у его гомологовъ — сѣрной кислотой.

Замѣчательное измѣненiе наступаетъ при нагрѣванiи до высокой температуры углеводородовъ съ группой $\equiv CH$ въ запаянныхъ трубкахъ съ алкогольнымъ кали. Именно, происходитъ перемѣщенiе тройной связи:

$$\underset{\text{пропилацетиленъ}}{C_3H_7.C \vdots CH} \text{ далъ } \underset{\text{этилметилацетиленъ}}{C_2H_5.C \vdots C.CH_3}.$$

По всей вѣроятности, это явленіе основывается на присоединеніи и послѣдующемъ отщепленіи только уже въ другомъ мѣстѣ. Это перемѣщеніе въ данномъ случаѣ доказывается тѣмъ, что *пропилацетиленъ* даетъ металлическія производныя, но тѣло, получаемое изъ него при нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали, не даетъ таковыхъ, а также тѣмъ, что послѣднее при окисленіи переходитъ въ пропіоновую и уксусную кислоты. Этимъ опредѣляется положеніе тройной связи; дѣло въ томъ, что по той же самой причинѣ, какъ и въ случаѣ двойной связи (**129**), углеродная цѣпь и здѣсь при окисленіи распадается на мѣстѣ многократной связи. Слѣдовательно, тѣлу должна принадлежать вышеуказанная формула этилметилацетилена.

Ацетиленъ, C_2H_2.

133. Ацетиленъ—безцвѣтный, ядовитый газъ съ отвратительнымъ запахомъ, въ водѣ довольно растворимъ; при 18° и 83 атмосферахъ давленія сгущается въ жидкость. Онъ можетъ быть полученъ синтетически, если въ атмосферѣ водорода между угольными электродами заставить проходить Вольтову дугу. При этомъ одновременно образуется малое количество метана и слѣды этана.

Съ помощью аммiачнаго раствора мѣди можно обнаружить незначительныя количества ацетилена въ смѣсяхъ съ другими газами: получается красный осадокъ ацетиленистой мѣди. Этимъ путемъ можно доказать, что ацетиленъ образуется при неполномъ сгораніи многихъ органическихъ тѣлъ, какъ эфиръ, свѣтильный газъ и т. д. Технически ацетиленъ готовится разложеніемъ *кальція-карбида*, C_2Ca, водой.

Самый карбидъ получается нагрѣваніемъ угля съ негашеной известью (CaO) въ электрической печи. Образующійся, при дѣйствіи угля на CaO, кальцій соединяется при высокой температурѣ съ углемъ и даетъ указанное соединеніе. Въ чистомъ видѣ этотъ карбидъ бѣлаго цвѣта, но большей частью бываетъ окрашенъ отъ примѣсей.

Ацетиленъ, который указаннымъ простымъ способомъ можетъ получаться довольно дешево, пытались примѣнять для цѣлей освѣщенія, потому что онъ горитъ, (вытекая изъ тонкаго отверстія), сильно свѣтящимся, не коптящимъ пламенемъ. Но, пока что, это связано съ затрудненіями; причина лежитъ въ отношеніи самаго ацетилена. Именно, онъ образуетъ съ мѣдью, (матеріаломъ газоотводныхъ трубъ), взрывчатую ацетиленистую мѣдь и съ воздухомъ даетъ газовую смѣсь, которая взрываетъ съ ужасной силой, если она приходитъ въ соприкосновеніе съ пламенемъ. Этотъ взрывъ гораздо опаснѣе, чѣмъ у смѣси свѣтильнаго газа съ воздухомъ. Дѣло въ томъ, что ацетиленъ является сильно эндотермическимъ соединеніемъ [1]). Къ этому присоединяется то, что предѣлы взрыванія смѣсей ацетилена и воздуха гораздо дальше отстоятъ другъ отъ друга, нежели у другихъ смѣсей. Смѣсь его съ воздухомъ взрываетъ при содержаніи отъ 3 до 82% ацетилена; тогда какъ для свѣтильнаго газа эти предѣлы лежатъ между 5% и 28%. Ацетиленъ служитъ также для фабрикаціи сажи. Употребленіе сжатаго и жидкаго ацетилена во многихъ случаяхъ воспрещено.

Выдѣляемый изъ карбида ацетиленъ содержитъ иногда немного сѣроводорода и фосфористаго водорода; отъ перваго освобождаютъ промываніемъ

---

[1]) Всѣ соединенія съ тройной связью образуются съ поглощеніемъ тепла; такъ, теплота образованія ацетилена—58,1 *K*, а теплота горѣнія 315.5 *K*. *Пер.*

щелочью, отъ послѣдняго—солянокислымъ растворомъ сулемы. Особенно важно удалить PH_3, такъ какъ онъ можетъ производить самовоспламененіе газа.

В. Углеводороды съ двумя двойными связями.

134. Теоретически важнымъ оказывается одинъ углеводородъ этого ряда *изопренъ*, C_5H_8, который получается сухой перегонкой каучука; это — жидкость, кипящая при 37°. Через соединеніе двухъ или нѣсколькихъ молекулъ онъ очень легко переходитъ въ терпены $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$ и т. д. Концентрированная соляная кислота превращаетъ изопренъ въ массу, очень похожую на каучукъ (можетъ быть тождественную съ нимъ). Строеніе изопрена таково: $\frac{CH_2}{CH_3}\!\!>\!C.CH = CH_2$. Оно вытекаетъ, между прочимъ, изъ того, что при присоединеніи $2HBr$ получается тотъ же самый дибромидъ, какъ и изъ диметилаллена $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C = C = CH_2 + 2HBr$, именно $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CBr - CH_2 - CH_2Br$.

Диметилалленъ, въ свою очередь, получается слѣдующимъ образомъ: диметилэтилкарбинолъ $(CH_3)_2 = \overset{\displaystyle OH}{C}.CH_2.CH_3$, или изопропилметилкарбинолъ $(CH_3)_2$: $CH.CHOH.CH_3$ (оба приготовляются, какъ указано въ **111**) превращаются въ іодюръ и отъ него отщепляютъ HJ. Благодаря этому образуется триметилэтиленъ $(CH_3)_2 : C = CH.CH_3$; потому что, благодаря способу образованія изъ обоихъ іодюровъ, исключается какое нибудь иное положеніе двойной связи. Триметилэтиленъ присоединяетъ два атома брома, вслѣдствіе чего образуется $(CH_3)_2 : CBr - CHBr.CH_3$. Если на это соединеніе дѣйствовать алкогольнымъ ѣдкимъ кали, то отнимается $2HBr$ и получается диметилалленъ $(CH_3)_2 : C = C = CH_2$. Этотъ способъ образованія, конечно, не исключаетъ какого нибудь иного положенія двойной связи. Впрочемъ, строеніе диметилаллена помимо этого доказывается тѣмъ, 1) что при окисленіи онъ даетъ ацетонъ (присутствіе группы $(CH_3)_2C$), 2) что при дѣйствіи 50% сѣрной кислоты онъ переходитъ въ метилизопропилкетонъ:

$$(CH_3)_2 : C = C = CH_2 + 2H_2O = \underset{\text{промежут. продуктъ (см. 155)}}{(CH_3)_2 : CH.C(OH)_2.CH_3} \longrightarrow (CH_3)_2 : CH.CO.CH_3.$$

Если въ органическихъ соединеніяхъ встрѣчается группа

$$\underset{1}{C} = \underset{2}{C} - \underset{3}{C} = \underset{4}{C}$$

(*конъюгированная система* Тиле), то они иногда обнаруживаютъ характерное отношеніе при присоединеніи двухъ однозначныхъ атомовъ. Именно, эти атомы присоединяются къ атомамъ углерода 1 и 4, а между углеродами 2 и 3 возникаетъ двойная связь $CH_2 = CH - CH = CH_2 + Br_2 = CH_2Br.CH = CH.CH_2Br$.

Ненасыщенныя галоидныя соединенія.

135. Такъ какъ насыщенные углеводороды являются весьма индифферентными тѣлами, то свойства органическихъ соединеній, которыя всѣ могутъ быть разсматриваемы, какъ продукты замѣщенія углеводородовъ, опредѣляются атомами или группами атомовъ, вступающими въ молекулу на мѣсто водорода.

До сихъ поръ мы разсмотрѣли только такія соединенія, характерныя свойства которыхъ обусловливаются присутствіемъ одной особенной группы атомовъ въ молекулѣ. Такими группами были гидроксилъ, карбоксилъ, углеродные атомы съ многократными связями и др.

Вообще, можно сказать, что эти характерныя группы при одновременномъ присутствіи въ молекулѣ вліяютъ другъ на друга. Впрочемъ, это бываетъ въ очень неодинаковой степени, что сейчасъ же выясняется при разсмотрѣніи различныхъ видовъ галоидныхъ соединеній.

Галоидныя соединенія $C_nH_{2n-1}X$ получаются присоединеніемъ галоида къ углеводородамъ C_nH_{2n} и послѣдующимъ отщепленіемъ молекулы галоидоводорода, напримѣръ:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \quad = \quad CH_2Br - CH_2Br$$

$$CH_2Br - CH_2Br - HBr \quad = \quad CH_2{=}CHBr.$$

бромистый этиленъ　　　бромистый виниль.

Затѣмъ, отщепленіемъ молекулы галоидоводорода изъ соединеній, въ которыхъ два галоида связаны съ однимъ и тѣмъ же углеродомъ, напримѣръ:

$$CH_3.CH_2.CHCl_2 - HCl = CH_3.CH{=}CHCl$$

хлористый пропилиденъ изъ пропіоноваго альдегида.　　　α-хлорпропиленъ

$$CH_3.CCl_2.CH_3 - HCl \quad = \quad CH_2{=}CCl - CH_3.$$

метилхлорацетолъ　　　β-хлорпропиленъ

Атомъ галоида въ этихъ тѣлахъ, по способу ихъ образованія, оказывается при углеродѣ съ двойной связью. Эти и вообще подобнаго рода соединенія отличаются очень сильно по своимъ свойствамъ отъ тѣхъ, у которыхъ галоидъ сцѣпленъ съ углеродомъ, связаннымъ простой связью, другими словами, отъ галоидныхъ алкиловъ. Свойства этихъ послѣднихъ могутъ быть резюмированы въ такомъ смыслѣ, что они доступны двойному разложенію. Атомъ галоида въ нихъ можетъ замѣщаться гидроксиломъ, оксиалкиломъ, кислотнымъ остаткомъ, амидной группой и т. д.

Этой способности къ двойному разложенію почти совершенно лишены соединенія, у которыхъ атомъ галоида находится при углеродѣ съ двойной связью. Съ щелочами они не даютъ алкоголя, съ алкоголятами не образуютъ эфира; если реакція вообще наступаетъ, то всегда отщепляется галоидоводородъ, слѣдовательно, получаются углеводороды C_nH_{2n-2}.

Однако существуетъ одно соединеніе, изомерное съ α- и *β-хлорпропиленомъ, хлористый аллилъ*, галоидный атомъ котораго столь же легко доступенъ двойному разложенію, какъ и у хлористаго алкила. Этотъ хлористый аллилъ получается дѣйствіемъ PCl_5 на соотвѣтствующій алкоголь, приготовленіе котораго будетъ указано позднѣе (**157**). Такъ какъ этотъ алкоголь, присоединяя водородъ, даетъ *n*-пропиловый алкоголь, то его гидроксильная группа должна стоять при конечномъ атомѣ углерода, а, значитъ, и галоидъ, занимающій ея мѣсто. Поэтому для *галоидныхъ соединеній аллила* остается только одна структурная формула:

$$CH_2{=}CH.CH_2X,$$

такъ какъ структура α- и β-хлорпропилена дана (вытекаетъ на основаніи структуры альдегида и кетона).

Галоидный атомъ въ этомъ соединеніи связанъ съ углеродомъ, имѣющимъ простую связь и, не смотря на двойную связь въ молекулѣ, сохранилъ свою нормальную функцію.

Такъ какъ, на основаніи предшествующаго, функція галоида въ ненасыщенномъ соединеніи можетъ быть неодинаковой, то по способности или неспособности къ двойному разложенію можно заключить, занимаетъ ли галоидъ положеніе при углеродѣ съ простой связью или съ двойной.

Изъ числа отдѣльныхъ членовъ слѣдуетъ упомянуть слѣдующіе: *Хлористый винилъ* $CH_2=CHCl$, газъ; *бромистый винилъ* $CH_2= =CHBr$, жидкость съ эфирнымъ запахомъ; оба очень легко полимеризуются; *хлористый*, *бромистый* и *іодистый аллилъ* съ точками кипѣнія 46°, 70° и 103°. Эти тѣла часто примѣняются при синтезахъ для введенія ненасыщенныхъ группъ. Они имѣютъ своеобразный запахъ, напоминающій горчицу.

Далѣе заслуживаютъ вниманія *соединенія пропаргила* $CH:C.CH_2X$, какъ образцы галоидныхъ соединеній типа $C_nH_{2n-3}X$.

Структура этихъ соединеній вытекаетъ изъ ихъ способности къ образованію металлическихъ производныхъ (группа $\equiv CH$) и способности ихъ галоидныхъ атомовъ къ двойному разложенію; слѣдовательно, галоидъ находится при углеродѣ съ простой связью. Эти соединенія добываются дѣйствіемъ PCl_3 на пропаргиловый алкоголь (**138**) и представляютъ собой жидкости съ ѣдкимъ запахомъ.

Соединеніе $CHBr:C$, *бромистый ацетилиденъ*, (Нёфъ принимаетъ здѣсь двухзначный углеродъ) получается обработкой двубромистаго ацетилена $CHBr= =CHBr$ алкогольнымъ кали. Онъ представляетъ собой газъ, воспламеняющійся на воздухѣ; вслѣдствіе медленнаго окисленія онъ фосфоресцируетъ въ спиртовомъ растворѣ и обладаетъ запахомъ, напоминающимъ фосфоръ.

Ненасыщенные алкоголи.

136. Здѣсь гидроксилъ можетъ находиться также при углеродѣ, связанномъ простой или двойной связью:

$$CH_2=CH.CH_2OH, \text{ и } CH_2=CHOH.$$

Тѣла послѣдняго рода изучены лишь очень мало. Дѣло въ томъ, что въ большинствѣ случаевъ, въ которыхъ можно было бы ожидать ихъ образованія, получаются соотвѣтствующіе изомеры. Напримѣръ, когда отъ гликоля $CH_2.OH.CH_2.OH$ отнимаютъ воду, то не получается $\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CHOH\end{matrix}$, *виниловый алкоголь*, но изомерный уксусный альдегидъ $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}\end{matrix}$.

Далѣе, если обработать β-бромпропиленъ $CH_3.CBr:CH_2$ водой при нагрѣваніи, то не образуется β-оксипропиленъ $CH_3.C(OH):CH_2$, но изомерный съ нимъ ацетонъ $CH_3.CO.CH_3$. Вообще сдѣлано наблюденіе, что въ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ слѣдовало бы ожидать группировку $-CH_2:C(OH)-$, происходитъ перегруппировка въ $CH_3.CO$. Этотъ результатъ опыта извѣстенъ подъ названіемъ „правила Эрлен-

мейера". Тѣла, содержащія гидроксилъ при углеродѣ съ двойной связью, являются, слѣдовательно, *лабильными*, т.-е. обладаютъ стремленіемъ переходить въ изомеры. Впрочемъ, позднѣе намъ придется разсмотрѣть нѣсколько соединеній, въ которыхъ группа—$CH_2:C(OH)$—*стабильна*.

Производное винила (т.-е. тѣло, содержащее группу $CH_2=CH$—), имѣющее большое физіологическое значеніе, есть *невринъ*; оно образуется при гніеніи мяса и въ другихъ ферментативныхъ процессахъ. Строеніе этого соединенія, какъ вытекаетъ на основаніи синтеза, таково: $(CH_3)_3.N<^{CH:CH_2}_{OH}$. Именно, невринъ приготовленъ изъ триметиламина и бромистаго этилена, которые соединяются, давая бромистый бромэтилентриметиламмоній, $(CH_3)_3N<^{CH_2.CH_2Br}_{Br}$. Дѣйствіемъ влажной окиси серебра отщепляется HBr изъ группы—$CH_2.CH_2.Br$ и въ то же время бромъ замѣщается гидроксиломъ; такимъ образомъ, получается тѣло вышеуказаннаго строенія, тождественное съ невриномъ.

Аллиловый алкоголь, $CH_2=CH.CH_2OH$.

137. Ненасыщенные алкоголи, въ которыхъ гидроксилъ связанъ съ углеродомъ, имѣющимъ простую связь, извѣстны въ большомъ числѣ. Наиболѣе важенъ аллиловый алкоголь. Полученіе его см. **157**. Его строеніе можно вывести по хлористому соединенію, образующемуся дѣйствіемъ PCl_5 на этотъ алкоголь (**135**); можно также опредѣлить его строеніе съ помощью окисленія, при которомъ аллиловый алкоголь можно перевести въ альдегидъ, акролеинъ, а послѣдній дальше въ акриловую кислоту:

$$CH_2=CH.CH_2.OH \longrightarrow CH_2:CH.C^{H}_{O} \longrightarrow CH_2:CH.COOH.$$

аллиловый алкоголь   акролеинъ   акриловая кислота.

Слѣдовательно, аллиловый алкоголь долженъ имѣть группу—$CH_2.OH$, характерную для первичныхъ спиртовъ. Это—жидкость, затвердѣваетъ при—50°, кипитъ при 96.5°, имѣетъ рѣзкій запахъ и съ водой смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ; удѣльный вѣсъ его при 0°—0,872. Онъ можетъ присоединять галоиды, а также водородъ. Послѣднимъ путемъ образуется *н*-пропиловый алкоголь.

Извѣстно еще много соединеній, содержащихъ аллиловую группу $CH_2:CH.CH_2$—. Здѣсь можно привести *сѣрнистый аллилъ*, $(CH_2:CH.CH_2)_2S$, изъ котораго, главнымъ образомъ, состоитъ масло чеснока. Синтетически онъ былъ полученъ дѣйствіемъ іодистаго аллила на сѣрнистый калій.

При ненасыщенныхъ галоидныхъ соединеніяхъ и алкоголяхъ мы видѣли, что вліяніе двойной связи весьма сильно, если она находится въ непосредственной близости къ галоиду или гидроксилу, въ случаѣ же большого разстоянія вліяніе значительно ослабѣваетъ. Вообще, имѣется правило, по которому *двѣ группы, находящіяся въ одной молекулѣ, наиболѣе сильно вліяютъ на ея свойства въ томъ случаѣ, если онѣ находятся въ непосредственномъ сосѣдствѣ другъ съ другомъ.*

Пропаргиловый алкоголь.

138. Алкоголь съ тройной связью представленъ *пропаргиловымъ алкоголемъ*, $CH \equiv C.CH_2OH$. Его получаютъ слѣдующимъ образомъ: $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$, трибромгидринъ (**153**), при обработкѣ ѣдкимъ кали, даетъ $CH_2:CBr.CH_2Br$, изъ котораго при дѣйствіи уксуснокислаго калія и послѣдующемъ омыленіи образуется $CH_2=CBr.CH_2.OH$, такъ какъ двойному разложенію можетъ подвергаться только бромъ, стоящій на концѣ (**135**). Если послѣднее соединеніе снова смѣшать съ ѣдкимъ кали, то отщепляется еще разъ HBr и получается пропаргиловый алкоголь. Относительно его структуры мы получаемъ разъясненіе, съ одной стороны, на основаніи способа образованія, равно какъ, съ другой стороны, на основаніи его свойствъ: именно, онъ даетъ металлическія соединенія (группа $\equiv CH$) и, какъ первичный алкоголь, характеризуется своею окисляемостью въ кислоту съ тѣмъ же самымъ числомъ углеродовъ, въ пропіоловую кислоту $CH \equiv C.CO_2H$.

Пропаргиловый алкоголь представляетъ собой жидкость съ пріятнымъ запахомъ, кипитъ 114^0—115^0 и въ водѣ растворяется. Удѣльный вѣсъ—0.963 при 21^0. Его металлическія производныя взрываютъ.

Одноосновныя ненасыщенныя кислоты.

I. Кислоты, $C_nH_{2n-2}O_2$ (рядъ олеиновой кислоты).

139. Кислоты ряда олеиновой получаются изъ насыщенныхъ кислотъ $C_nH_{2n}O_2$ такимъ же образомъ, какъ и вообще ненасыщенныя соединенія изъ насыщенныхъ:

1) Замѣщеніемъ водорода въ радикалѣ насыщенной кислоты галоидомъ и послѣдующимъ отщепленіемъ галоидоводорода;

2) Отнятіемъ воды изъ монооксикислотъ:

$$CH_3.CHOH.CH_2.COOH - H_2O \quad = \quad \underset{\text{кротоновая к.}}{CH_3.CH{=}CH.COOH}$$

Изъ ненасыщенныхъ соединеній онѣ получаются окисленіемъ ненасыщенныхъ алкоголей и альдегидовъ, или же дѣйствіемъ ціанистаго калія на ненасыщенныя галоидосоединенія (напр., іодистый аллилъ) и омыленіемъ полученнаго нитрила.

Номенклатура.

140. Большинство членовъ носитъ особыя названія, производимыя отъ веществъ, изъ которыхъ они впервые были получены; нѣкоторые изъ среднихъ членовъ называются по числу содержащихся углеродовъ.

Первый членъ $CH_2=CH.COOH$ называется *акриловая кислота*; $C_4H_6O_2$—*кротоновая к.*; $C_5H_8O_2$—*ангеликовая и тиглиновая кислоты*; $C_{11}H_{20}O_2$—*ундециленовая к.*; $C_{18}H_{34}O_2$—*олеиновая к.*; $C_{22}H_{42}O_2$—*эруковая кислота.*

Общія свойства.

141. Кислоты этого ряда, какъ и вообще тѣла съ двойной связью, способны къ присоединенію. Это—„болѣе сильныя" кислоты, нежели соотвѣтствующіе члены насыщеннаго ряда. Константа K (**93**) равняется, напримѣръ, для пропіоновой кислоты, $C_3H_6O_2$ — 0.00134;

для акриловой, $C_3H_4O_2$ — 0.0056; для масляной, $C_4H_8O_2$ — 0.00149; для кротоновой, $C_4H_6O_2$ — 0.00204 и т. д.

Болѣе легкая окисляемость этихъ кислотъ въ сравненіи съ насыщенными имѣетъ свою причину въ двойной связи (126). При окисленіи, благодаря расщепленію молекулы, образуются двѣ насыщенныя кислоты; такимъ образомъ, въ окисленіи имѣется средство для опредѣленія положенія двойной связи въ молекулѣ. Расщепленіе молекулы, съ образованіемъ насыщенныхъ жирныхъ кислотъ, происходитъ также при сплавленіи съ ѣдкимъ кали на воздухѣ:

$$\begin{array}{l|l} C_nH_{2n+1}CH: & CH.COOH \\ KO & H \\ KO & H \\ O & \end{array} = C_nH_{2n+1}.C\begin{array}{l} O|H \\ OK \\ OK \end{array} + CH_3.COOH.$$

Прежде этимъ средствомъ не разъ пользовались для опредѣленія мѣста двойной связи, предполагая, будто расщепленіе кислоты происходитъ на первоначальномъ мѣстѣ этой связи. Позднѣе, однако, узнали, что это не такъ, но что скорѣе подъ вліяніемъ расплавленнаго кали и даже кипящаго ѣдкаго натра двойная связь перемѣщается по направленію къ карбоксильной группѣ.

Вообще, сплавленіе съ ѣдкимъ кали — непригодное средство, когда дѣло идетъ объ опредѣленіи конституціи.

Акриловая кислота, $CH_2=CH.COOH$.

142. Она была получена изъ β-іодпропіоновой кислоты $CH_2J.CH_2.COOH$ отщепленіемъ HJ и окисленіемъ аллиловаго алкоголя (137). Она представляетъ собой жидкость съ рѣзкимъ запахомъ, кипящую при 140°. Водородомъ „in statu nascendi" возстановляется въ пропіоновую кислоту.

Кротоновая кислота, $C_4H_6O_2$.

143. Извѣстно нѣсколько кислотъ съ формулой $C_4H_6O_2$. Теоретически возможны слѣдующія структурныя формулы:

$$1.\ CH_2{=}CH.CH_2.CO_2H;$$
$$2.\ CH_3.CH{=}CH.CO_2H;$$
$$3.\ CH_2{=}C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H.\end{matrix}$$

Однако фактически извѣстны 4 изомерныя кислоты.

Кислота 1, винилуксусная, получена синтетически дѣйствіемъ двуокиси углерода на броммагнійорганическое соединеніе аллила и разложеніемъ первичнаго продукта подкисленной водой:

$$CH_2{:}CH.CH_2.MgBr + CO_2 = CH_2{:}CH.CH_2.CO_2MgBr,$$

$$CH_2{:}CH.CH_2.CO_2MgBr + H_2O = \underset{\text{винилуксусная к.}}{CH_2{:}CH.CH_2.CO_2H} + MgBrHO$$

Образованіе ея слѣдовало бы ожидать при дѣйствіи іодистаго аллила на ціанистый калій и послѣдующемъ омыленіи образующагося такимъ путемъ нитрила:

$$CH_2{=}CH.CH_2J \longrightarrow CH_2{=}CH.CH_2.CN \longrightarrow CH_2{=}CH.CH_2.CO_2H.$$
іодистый аллилъ

На самомъ дѣлѣ этимъ путемъ получается кислота 2 *твердая кротоновая кислота* (т. плав. 71°, т. кипѣнія 180°), такъ какъ при осторожномъ окисленіи хамелеономъ она даетъ щавелевую кислоту $HO_2C{-}CO_2H$. Значитъ, во время предшествующихъ процессовъ двойная связь перемѣстилась (**141**).

Изокротоновой кислотѣ (т. кипѣнія 172°) также должно принадлежать строеніе 2, потому что, съ одной стороны, она можетъ возстановляться (какъ и твердая кротоновая к.) въ *n*-масляную, откуда выходитъ, что и она имѣетъ нормальную цѣпь углеродовъ; съ другой стороны, при осторожномъ окисленіи, она также даетъ щавелевую кислоту.

Слѣдовательно, обыкновенныхъ структурныхъ формулъ недостаточно для объясненія изомерныхъ отношеній этихъ двухъ кислотъ. Здѣсь изомерія совершенно другого типа, какъ это увидимъ позднѣе (**170**).

Наконецъ, кислота съ формулой 3 образуется изъ бромизомасляной отщепленіемъ HBr:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CBr.CO_2H \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!\gg C.CO_2H;$$

она называется *метакриловой кислотой*.

Олеиновая кислота, $C_{18}H_{34}O_2$.

144. Это соединеніе можетъ быть получено омыленіемъ маселъ и жидкихъ жировъ. Для отдѣленія отъ насыщенныхъ кислотъ, стеариновой и пальмитиновой, которыя при этомъ одновременно освобождаются изъ жировъ, готовятъ ея свинцовую соль, которая, въ противоположность свинцовымъ солямъ насыщенныхъ кислотъ, легко растворима въ эфирѣ. Изъ свинцовой соли олеиновая кислота выдѣляется минеральными кислотами.

Олеиновая кислота плавится при $+14°$, лишена запаха и при обыкновенной температурѣ имѣетъ маслянистую консистенцію. Она легко окисляется уже на воздухѣ и при обыкновенномъ давленіи не перегоняется безъ разложенія, и лишь при сильно пониженномъ давленіи можетъ быть перегнана.

Олеиновая кислота имѣетъ нормальную цѣпь углеродныхъ атомовъ, такъ какъ при возстановленіи переходитъ въ стеариновую.

Нормальное строеніе стеариновой кислоты К р а ф ф т ъ доказалъ тѣмъ, что переводилъ ее послѣдовательно въ кислоты съ меньшимъ числомъ углеродовъ слѣдующимъ путемъ. Сухой стеариновокислый барій перегоняясь съ уксуснокислымъ баритомъ in vacuo. Такимъ образомъ получается кетонъ $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$.

$$C_{17}H_{35}\boxed{COOba + baO.}OC.CH_3 \longrightarrow C_{17}H_{35}CO.CH_3.$$

Окисленіе этого кетона даетъ уксусную кислоту и кислоту $C_{17}H_{34}O_2$. Отсюда слѣдуетъ, что кетонъ содержитъ группу CH_2 въ непосредственномъ сосѣдствѣ съ карбонильной группой, т.-е. долженъ имѣть строеніе $C_{16}H_{33}.CH_2.CO.CH_3$, такъ какъ только въ этомъ случаѣ можетъ образоваться при окисленіи кислота съ 17 углеродами. Эта кислота, $C_{17}H_{34}O_2$, (маргариновая к.) такимъ же порядкомъ была переведена въ кетонъ $C_{16}H_{33}.CO.CH_3$, который былъ окисленъ, вслѣдствіе чего образовалась кислота $C_{16}H_{32}O_2$. Значитъ, $C_{17}H_{34}O_2$ должна быть $C_{15}H_{31}.CH_2COOH$, а $C_{18}H_{36}O_2$—$C_{15}H_{31}CH_2.CH_2.COOH$. Кислота $C_{16}H_{32}O_2$ снова была переведена въ кетонъ и т. д., и это постепенное разрушеніе продолжалось до тѣхъ поръ, пока не получилась кислота, относительно которой синтетически (236) извѣстно было, что ея углеродная цѣпь нормальна, именно, кислота каприновая $C_{10}H_{20}O_2$.

Присутствіе двойной связи въ олеиновой кислотѣ можно показать на основаніи присоединенія брома и возстановленія хамелеона въ растворѣ соды. Она помѣщается посрединѣ молекулы, потому что строеніе олеиновой кислоты таково:

$$CH_3(CH_2)_7.CH{=}{=}CH.(CH_2)_7.CO_2H,$$

какъ выходитъ изъ того, что она при осторожномъ окисленіи даетъ пеларгоновую к., $C_8H_{17}.CO_2H$, и азелаиновую к., $CO_2H(CH_2)_7.CO_2H$. Совершенно своеобразное превращеніе олеиновая кислота претерпѣваетъ при дѣйствіи азотистой кислоты, даже если приходитъ въ соприкосновеніе съ весьма малымъ ея количествомъ. Именно, въ такомъ случаѣ она спустя нѣкоторое время сполна застываетъ, переходя въ изомерную форму, *элаидиновую кислоту*. Этотъ процессъ называютъ *элаидиновой реакціей*. Лучше всего ее можно произвести такъ: въ олеиновую кислоту пропускаютъ бурые пары, образующіеся при нагрѣваніи азотной кислоты съ бѣлымъ мышьякомъ (смѣсь NO_2 и NO). Реакція наступаетъ также отъ прибавленія азотной кислоты уд. в. 1.25. То же превращеніе испытываетъ принадлежащая къ этому ряду *эруковая кислота*, $C_{22}H_{42}O_2$, которая отъ слѣдовъ азотистой кислоты переходитъ въ изомерную *брассидиновую кислоту*.

Элаидиновая кислота имѣетъ ту же самую структуру, какъ и олеиновая кислота; именно, двойная связь въ обѣихъ находится въ одномъ и томъ же мѣстѣ молекулы, потому что обѣ кислоты легко присоединяютъ бромъ и при послѣдующемъ отщепленіи двухъ молей HBr даютъ ту же самую кислоту *стеароловую к.* $C_{18}H_{32}O_2$:

$$C_{18}H_{34}O_2 \longrightarrow C_{18}H_{34}Br_2O_2 \longrightarrow C_{18}H_{32}O_2.$$

олеиновая или элаидиновая к. — дибромидъ — стеароловая к.

Присоединеніемъ воды (1 моль) онѣ также превращаются въ одну и ту же оксистеариновую кислоту. Послѣднее происходитъ при дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты. Слѣдовательно, изомерія олеиновой и элаидиновой кислоты (равно какъ эруковой и брассидиновой) аналогичнаго характера, какъ у обѣихъ кротоновыхъ (143).

II. Кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$ (рядъ пропіоловой к.).

145. Кислоты этого эмпирическаго состава могутъ содержать или одну тройную или двѣ двойныя связи въ своей молекулѣ. Тѣла

перваго рода образуются дѣйствіемъ угольнаго ангидрида на натровыя соединенія ацетиленовыхъ углеводородовъ, значитъ *пропіоловая кислота*

$$CH \vdots CNa + CO_2 = CH \vdots C.COONa.$$

Образовавшіяся такимъ образомъ кислоты содержатъ тройную связь при атомѣ C въ положеніи α. Такія кислоты очень легко опять расщепляются на ацетиленовый углеводородъ и CO_2; особенно, это происходитъ съ ихъ серебряными солями.

Общій методъ приготовленія кислотъ съ тройной связью состоитъ въ присоединеніи двухъ атомовъ брома къ кислотамъ съ двойной связью и послѣдующемъ отщепленіи двухъ молей HBr, напримѣръ:

$$\underset{\text{кротоновая кислота}}{CH_3.CH{=}CH.COOH} \longrightarrow \underset{\text{дибромомасляная кислота}}{CH_3.CHBr.CHBr.COOH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{тетроловая кислота}}{CH_3.C \vdots C.COOH.}$$

Соединенія съ тройной связью углеродовъ обладаютъ свойствомъ присоединять воду подъ вліяніемъ концентрированной сѣрной кислоты, при чемъ получаются кетоны; $-C \equiv C-$ даетъ $-CH_2.CO-$. Такъ стеароловая кислота даетъ *кетостеариновую кислоту*:

$$C_8H_{17}.CO.(CH_2)_8.CO_2H.$$

Дѣйствіемъ гидроксиламина на кетостеариновую кислоту получается ея оксимъ:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17}C.(CH_2)_8.COOH. \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; NOH \end{array}$$

При дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты, этотъ оксимъ претерпѣваетъ *Бекманновское* превращеніе (**112**), вслѣдствіе чего на ряду съ другими продуктами образуется замѣщенный амидъ кислоты:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17}.CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad NH.(CH_2)_8.COOH. \end{array}$$

Эта формула вытекаетъ изъ его расщепленія дымящей соляной кислотой на пеларгоновую кислоту $C_8H_{17}.COOH$, съ одной стороны, и на *9*-аминононановую кислоту $NH_2.(CH_2)_8.COOH$, съ другой стороны. Это расщепленіе подтверждаетъ вышеприведенную формулу олеиновой и элаидиновой кислотъ, такъ какъ онѣ указаннымъ способомъ могутъ быть переведены въ стеароловую кислоту.

Кислоты, $C_nH_{2n-4}O_2$, съ двумя двойными связями.

146. Такія кислоты мало извѣстны. Можно упомянуть здѣсь *сорбиновую кислоту*, $C_6H_8O_2$; она кристаллическая, плавится 134.5° и находится въ незрѣлой рябинѣ. Ея структурная формула $CH_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$; она можетъ быть по-

лучена синтетически конденсаціей малоновой кислоты съ кротоновымъ альдегидомъ, при чемъ конденсирующимъ средствомъ служитъ пиридинъ:

$$CH_3.CH:CH.C\overset{H}{|\underline{O+H_2}|}C\langle\begin{smallmatrix}CO_2H\\|CO_2|H\end{smallmatrix} = CH_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

кротоновый альд. малоновая к. сорбиновая к.

Изомерна съ стеароловой к. *льняномасляная кислота*, $C_{18}H_{32}O_2$, получающаяся при омыленіи льняного масла. При осторожномъ окисленіи $KMnO_4$, она переходитъ въ тетраоксистеариновую $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, вслѣдствіе этого обнаруживается присутствіе двухъ двойныхъ связей въ ея молекулѣ.

Ненасыщенные альдегиды и кетоны.

147. Первый членъ этого ряда—*акролеинъ*, $CH_2:CH.CHO$; онъ получается изъ глицерина отнятіемъ воды, лучше всего съ помощью кислаго сѣрнокислаго калія $HKSO_4$ (**157**). Онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ точкой кипѣнія 52.4° и обладаетъ крайне рѣзкимъ запахомъ, которому онъ и обязанъ своимъ названіемъ. (Отъ *acer*—острый и *oleum*—масло; акролеинъ обусловливаетъ острый запахъ при задуваніи сальной свѣчи и масляной лампы, равно какъ ощущается при „подгораніи" жирныхъ кушаній). При возстановленіи даетъ аллиловый алкоголь, изъ котораго можетъ быть добытъ окисленіемъ, а при окисленіи даетъ акриловую кислоту.

Изъ характерныхъ свойствъ альдегидовъ мы встрѣчаемъ у акролеина только что упомянутую способность возстановлять и окисляться, осмоляться подъ вліяніемъ щелочей и способность къ конденсаціи. Послѣднее свойство проявляется особенно сильно, такъ что акролеинъ большей частью въ теченіе немногихъ дней или даже часовъ уже сполна превращается въ полимеръ. Благодаря двойной связи альдегидныя свойства претерпѣваютъ извѣстное измѣненіе. Это видно изъ отношенія акролеина къ аммiаку. Именно, соединеніе обоихъ веществъ происходитъ по слѣдующему уравненію:

$$2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O.$$

Акролеинаммiакъ представляетъ собою аморфное соединеніе съ основнымъ характеромъ, легко растворимое въ водѣ и, по своему виду и отношенію къ водѣ, напоминающее клей.

Акролеинъ соединяется съ двумя молями кислаго сѣрнистокислаго натрія, а не съ однимъ, какъ насыщенные альдегиды. Изъ этого соединенія онъ не можетъ обратно регенерироваться подъ вліяніемъ кислотъ, такъ какъ отщепляется только одинъ моль $NaHSO_3$. Поэтому нужно допустить, что другой моль связанъ на счетъ двойной связи.

148. *Кротоновый альдегидъ*, $CH_3.CH:CH.CHO$. Это соединеніе получаютъ изъ алдоля $CH_3.CH|\underline{OH|CH}|H|C\overset{H}{\underset{O}{}}$ (**115**) отщепленіемъ воды, что происходитъ уже при нагрѣваніи до 140°. Кротоновый альдегидъ—жидкость, кипящая 104°—105°, переходящая, при окисленіи окисью серебра, въ твердую кротоновую кислоту. Отсюда вытекаетъ вышеприведенное строеніе.

Пропаргиловый альдегидъ, $CH\equiv C.C\overset{H}{\underset{O}{}}$, получается, если къ ацеталю акроле-

ина присоединить два атома брома и затѣмъ съ помощью ѣдкаго кали отнять $2HBr$ отъ продукта присоединенія:

$$CH_2{:}CH.C^{H}_{(OC_2H_5)_2} \longrightarrow CH_2Br.CHBr.C^{H}_{(OC_2H_5)_2} \longrightarrow CH \equiv C.C^{H}_{(OC_2H_5)_2}.$$

ацеталь акролеина — дибромидъ — ацеталь пропаргиловаго альдегида.

Самый альдегидъ получается нагрѣваніемъ сейчасъ названнаго ацеталя съ разведенной сѣрной кислотой; онъ представляетъ жидкость, кипящую 59°—61° и столь же сильно дѣйствующую на слизистыя оболочки, какъ и акролеинъ.

Замѣчательно его отношеніе къ щелочамъ; послѣднія расщепляютъ его на ацетиленъ и муравьиную кислоту:

$$CH \equiv C.C^{H}_{O} + NaOH = CH \equiv CH + C^{H}_{O}ONa.$$

Ненасыщенные кетоны.

149. Важное значеніе имѣетъ ненасыщенный альдегидъ *цитраль*, $C_{10}H_{16}O$; онъ отличается пріятнымъ запахомъ. Находится въ эфирныхъ маслахъ многихъ растеній, напр., лимонная трава, лимоны и т. д., образуя въ нихъ пахучее вещество. При обыкновенной температурѣ цитраль есть жидкость и кипитъ 110—112° при 12 mm. давленія. Альдегидная природа цитраля обнаруживается въ томъ, что онъ возстановляется въ алкоголь (*гераніолъ*) и можетъ быть окисленъ въ кислоту съ такимъ же числомъ C-атомовъ (*геранiевая к.*). Структурная формула цитраля слѣдующая:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C = CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH.C^{H}_{O},$$

потому что при окисленіи онъ даетъ ацетонъ, левулиновую кислоту (**236**) и двуокись углерода; при этомъ молекула расщепляется въ мѣстахъ двойныхъ связей:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO \qquad HO_2C.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CO}} \qquad CO_2CO_2$$

ацетонъ — левулиновая к. — двуокись углерода.

Далѣе, при кипяченіи съ растворомъ поташа, онъ расщепляется, поглощая одну молекулу воды, на метилгептенонъ и уксусный альдегидъ:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CO}} \qquad CH_3.C^{H}_{O}.$$

метилгептенонъ. — уксусный альдегидъ.

Этотъ метилгептенонъ окисленіемъ расщепляется также на ацетонъ и левулиновую к., откуда вытекаетъ его строеніе. Тоже самое, впрочемъ, доказано и путемъ синтеза.

Если на цитраль дѣйствовать ацетономъ и ѣдкимъ баритомъ, то образуется продуктъ конденсаціи, *псевдоiононъ*:

$$(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH.C\overset{H}{\boxed{O + H_2}}CH.CO.CH_3 = H_2O +$$

цитраль ... ацетонъ

$$+ (CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH.CH{=}CH.CO.CH_3.$$

псевдоіононъ

При кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотой послѣдній перегруппировывается въ іононъ:

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ /\!\!/\ \ \diagdown \\ HC\quad CH.CH:CH.CO.CH_3 \\ |\qquad \| \\ H_2C\quad C.CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \ \diagdown \\ H_2C\quad CH.CH:CH.CO.CH_3 \\ |\qquad | \\ H_2C\quad C.CH_3 \\ \diagdown\ /\!\!/ \\ CH. \end{array},$$

псевдоіононъ ... іононъ

строеніе котораго доказано распаденіемъ молекулы. Іононъ готовится фабричнымъ путемъ, потому что онъ представляетъ чудное пахучее вещество, которое имѣетъ сильный запахъ фіалокъ и близко подходитъ къ натуральному аромату фіалокъ—*ирону*. Для ирона принято строеніе

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \ \diagdown \\ HC\quad CH.CH:CH.CO.CH_3, \\ \|\qquad | \\ HC\quad CH.CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH_2 \end{array}$$

которое отличается отъ строенія іонона только положеніемъ двойной связи.

Полигалоидныя соединенія.

Многозначныя галоидныя производныя метана.

150. Галоидныя соединенія, которыя производятся отъ насыщенныхъ углеводородовъ черезъ замѣщеніе *одного* водорода галоидомъ, галоидные алкилы, разсмотрѣны были въ **58**. Теперь намъ предстоитъ разсмотрѣть соединенія, которыя образуются замѣщеніемъ нѣсколькихъ водородовъ.

Въ *метанѣ* всѣ четыре водорода послѣдовательно могутъ быть замѣщены *непосредственнымъ* дѣйствіемъ хлора или брома при содѣй-

ствіи солнечнаго свѣта. Іодъ не дѣйствуетъ на метанъ (и вообще на углеводороды C_nH_{2n+2}); фторъ же реагируетъ очень бурно, давая вполнѣ замѣщенное производное.

Однако этотъ способъ замѣщенія нельзя предложить, какъ практическій путь для приготовленія соединеній CH_2X_2, CHX_3 или CX_4. Для этой цѣли исходятъ изъ трехгалоидныхъ соединеній, легко получаемыхъ инымъ путемъ; они могутъ быть переведены, съ одной стороны, дальнѣйшимъ хлорированіемъ или бромированіемъ въ четыреххлористый и четырехбромистый углеродъ, съ другой стороны, возстановленіемъ — въ двугалоидныя производныя метана. Соединенія CHX_3 обладаютъ важными для медицины свойствами, а потому готовятся въ крупныхъ размѣрахъ.

Хлороформъ, $CHCl_3$.

151. Это соединеніе добывается перегонкой C_2H_5OH съ хлорной известью. Предполагаютъ, что одновременно хлорирующее и окисляющее дѣйствіе послѣдней превращаетъ алкоголь въ альдегидъ, который потомъ переходитъ въ трихлоральдегидъ, хлораль, $CCl_3.CHO$. Это соединеніе расщепляется основаніемъ, въ данномъ случаѣ известью хлорной извести, на хлороформъ и муравьиную кислоту (см. **204**).

Хлороформъ есть жидкость, плавящаяся при -70^0, и кипящая при 61^0, уд. в. 1.498 при 15^0. Онъ обладаетъ своеобразнымъ запахомъ, сладковатымъ вкусомъ и въ водѣ мало растворимъ. При продолжительномъ вдыханіи онъ производитъ безсознательное состояніе, почему употребляется въ качествѣ анэстезирующаго средства при хирургическихъ операціяхъ.

Нельзя признать его совершенно безопаснымъ. Несмотря на громадный опытъ, накопившійся при употребленіи хлороформа для указанной цѣли, еще встрѣчаются время отъ времени смертельные случаи отъ хлороформеннаго наркоза. Поэтому въ послѣдніе годы опять принятъ въ качествѣ усыпляющаго средства эфиръ, который, повидимому, влечетъ меньше опасности, а также имѣетъ менѣе непріятныя послѣдствія.

Хлороформъ—довольно непрочное соединеніе. Подъ вліяніемъ свѣта и воздуха изъ него образуется хлоръ, соляная кислота и хлорокись углерода $COCl_2$. (Послѣдняя образуется также отъ соприкосновенія хлороформа съ огнемъ). Прибавляя немного алкоголя ($10^0/_0$) и сохраняя въ непрозрачныхъ стклянкахъ, можно значительно ограничить указанное разложеніе. Это предохраняющее дѣйствіе алкоголя, по всей вѣроятности, нужно приписать тому обстоятельству, что онъ сейчасъ же соединяется съ продуктами разложенія хлороформа и тѣмъ препятствуетъ каталитически ускоряющему ихъ дѣйствію на процессъ разложенія. Галоидные атомы хлороформа доступны двойному разложенію; съ алкоголятомъ натрія, напримѣръ, образуется этиловый эфиръ ортомуравьиной кислоты:

$$CH\boxed{Cl_3 + 3Na}O.C_2H_5 = CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Муравьиная кислота сама можетъ быть получена изъ хлороформа дѣйствіемъ щелочей; допускаютъ, что при этомъ въ качествѣ проме-

жуточнаго продукта появляется неизвѣстная ортомуравьиная кислота. Впрочемъ, при употребленіи 40% водной калійной щелочи выдѣляется окись углерода; можетъ быть, при этомъ образуется сначала, какъ промежуточный продуктъ, хлорметиленъ CCl_2.

При нагрѣваніи съ аммiакомъ и небольшимъ количествомъ алкогольнаго кали три атома хлора замѣщаются азотомъ и въ результатѣ при этомъ получается ціанистый калій. Образованіе изонитриловъ изъ хлороформа, алкогольнаго кали и первичныхъ аминовъ уже разсмотрѣно въ **84**.

При обработкѣ хлороформа концентрированной азотной кислотой его водородъ замѣщается группой нитро; образуется CCl_3NO_2, *хлорпикринъ*, структура котораго вытекаетъ изъ того, что при возстановленіи онъ даетъ главнымъ образомъ метиламинъ. Хлорпикринъ представляетъ жидкость съ крайне непріятнымъ запахомъ. Обыкновенно готовятъ его дестилляціей пикриновой кислоты съ хлорной известью.

Хлористый метиленъ, CH_2Cl_2, образуется изъ хлороформа возстановленіемъ цинкомъ и соляной кислотой въ алкогольномъ растворѣ; жидкость съ точкой кипѣнія 40° и уд. вѣсъ 1.337.

Тетрахлорметанъ, CCl_4, обыкновенно называется четыреххлористымъ углеродомъ, получается дѣйствіемъ хлора на хлороформъ или на сѣрнистый углеродъ; онъ—также жидкость, кипящая 76° и имѣющая уд. вѣсъ 1.593 при 20°. При нагрѣваніи съ большимъ количествомъ воды до 250° образуется HCl и CO_2.

Какъ видно, эти соединенія всѣ имѣютъ высокій уд. вѣсъ. У аналогичныхъ бромистыхъ и іодистыхъ соединеній онъ еще выше.

Бромоформъ, $CHBr_3$, готовится аналогично хлороформу. Точка плавленія +7.8°, т. кипѣнія 151°, уд. вѣсъ 2.904 при 15°. Онъ имѣетъ терапевтическое примѣненіе.

Іодоформъ, CHJ_3.

152. Это важное вещество получается также изъ алкоголя, обработкой его іодомъ и KOH или K_2CO_3. Промежуточный продуктъ $CJ_3.CHO$, который соотвѣтствовалъ бы таковому же при приготовленіи хлороформа, не удалось изолировать.

Вмѣсто алкоголя, въ качествѣ исходнаго матеріала для техническаго приготовленія іодоформа (а также хлороформа), теперь часто употребляютъ болѣе дешевый ацетонъ.

Іодоформъ въ настоящее время готовятъ также электролизомъ. Для этого примѣняютъ растворъ, содержащій въ 400 куб. с. 60 гр. KJ, 20 гр. соды и 80 к. с. алкоголя; температуру держатъ 60—65°. При электролизѣ этого раствора на анодѣ выдѣляется свободный іодъ, такъ что въ такомъ случаѣ имѣютъ вмѣстѣ алкоголь, K_2CO_3 и іодъ, какъ это и требуется для приготовленія іодоформа. По этому способу можно превратить въ іодоформъ около 80% іода, содержащагося во взятомъ іодистомъ каліѣ. Остальной іодъ находятъ отчасти въ видѣ іодноватокислаго калія. Впрочемъ, образованіе іодноватокислаго калія можно значительно ограничить, если катодъ, на которомъ образуется ѣдкое кали, окружить пергаментной бумагой, и тѣмъ задержать реакцію ѣдкаго кали на образующійся на анодѣ свободный іодъ.

Іодоформъ—твердое тѣло; онъ образуетъ желтыя гексагональныя пластинки, обладаетъ своеобразнымъ „шафраннымъ" запахомъ, очень легко сублимируется и плавится при 119°.

Вслѣдствіе такихъ характерныхъ свойствъ іодоформа, образованіе его часто примѣняется для открытія алкоголя. Однако, при этомъ нужно

принять во вниманіе, что и различныя другія вещества даютъ іодоформъ при такихъ же условіяхъ, напримѣръ, альдегидъ, ацетонъ и др., вообще вещества, содержащія группу $CH_3.C$, связанную съ кислородомъ. Для производства *іодоформенной реакціи* къ жидкости, испытываемой на алкоголь, прибавляютъ сперва іода и затѣмъ осторожно столько ѣдкаго кали, чтобы окраска іода какъ разъ исчезла. Если присутствуетъ много алкоголя, то сразу образуется желтый осадокъ іодоформа, въ случаѣ слѣдовъ, осадокъ появляется спустя только нѣкоторое время. Съ помощью этой реакціи можно было обнаружить слѣды алкоголя въ колодезной и дождевой водѣ. Находящійся здѣсь алкоголь необходимо, впрочемъ, предварительно по возможности сконцентрировать повторной дробной дестилляціей, собирая каждый разъ первый погонъ.

Іодоформъ находитъ примѣненіе въ хирургіи, какъ антисептическое средство. Впрочемъ, замѣчательно, что самъ онъ непосредственно не убиваетъ бактерій, но его воздѣйствіе на микроорганизмы сказывается благодаря предшествующему разложенію, которое происходитъ вслѣдствіе ферментативнаго дѣйствія секретовъ ранъ при содѣйствіи теплоты тѣла.

Іодистый метиленъ получается возстановленіемъ іодоформа іодистымъ водородомъ и фосфоромъ (регенерированіе HJ, см. **29**).

Онъ представляетъ собой жидкость съ особенно высокимъ уд. вѣсомъ, именно 3.292 при 18°.

II. Галоидныя производныя гомологовъ метана.

153. Возможность существованія очень многихъ изомеровъ у галоидныхъ производныхъ гомологовъ метана очевидна. Если, напримѣръ, въ нормальномъ пентанѣ три водорода замѣщаются хлоромъ, то замѣщеніе можетъ происходить или въ одной изъ метильныхъ группъ, или два атома хлора могутъ замѣщать водородъ метиленовой группы, а третій атомъ Cl—какой-нибудь иной водородъ въ молекулѣ; затѣмъ три Cl можно связать съ тремя различными углеродами и т. д.

Для нѣкоторыхъ относящихся сюда галоидныхъ соединеній способы приготовленія уже указаны; такъ, соединенія типа $C_n H_{2n+1}.CHX_2$, получаются дѣйствіемъ PCl_5 на альдегиды; $C_p H_{2p+1}.CX_2.C_q H_{2q+1}$ образуются при дѣйствіи PCl_5 на кетоны. Соединенія, въ которыхъ два галоидныхъ атома связаны съ сосѣдними углеродами, получаются присоединеніемъ галоида къ углеводородамъ $C_n H_{2n}$; соединенія съ 4 галоидными атомами, и притомъ такія, что у двухъ сосѣднихъ углеродовъ стоитъ по 2 галоида, получаются присоединеніемъ галоида къ углеводородамъ съ тройной связью, наконецъ, галоидныя соединенія типа

$$C_p H_{2p+}.CHX.CHX.C_r H_{2r}.CHX.CHX.C_m H_{2m+1}$$

образуются присоединеніемъ галоида къ углеводородамъ $C_n H_{2n-4}$, содержащимъ двѣ двойныя связи и т. д.

Соединенія, богатыя галоидами, вообще могутъ получаться такимъ образомъ, что исходятъ изъ насыщенныхъ углеводородовъ, въ которыхъ одинъ водородъ замѣщаютъ галоидомъ и затѣмъ отщепля-

ютъ HX съ помощью алкогольнаго ѣдкаго кали. Къ полученному углеводороду $C_n H_{2n}$ присоединяютъ галоидъ, снова отщепляютъ HX, опять присоединяютъ галоидъ и т. д., напримѣръ:

$$CH_3.CH_3 \rightarrow CH_3.CH_2Cl \rightarrow CH_2{:}CH_2 \rightarrow CH_2Cl.CH_2Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow CHCl{:}CH_2 \rightarrow CHCl_2.CH_2Cl \rightarrow CCl_2{:}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CCl_3.CH_2Cl \rightarrow CCl_2{:}CHCl \rightarrow CCl_3.CHCl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CCl_2{:}CCl_2 \rightarrow CCl_3.CCl_3.$$

Другой общій методъ приготовленія бромистыхъ соединеній, данный В. Мейеромъ, основанъ на прямомъ дѣйствіи брома на углеводороды $C_n H_{2n+2}$ въ присутствіи небольшого количества безводнаго бромнаго желѣза или, еще проще,—желѣзной проволоки.

По этому методу замѣщеніе протекаетъ такъ, что каждый углеродъ нормальной цѣпи связываетъ только одинъ пай брома. Изъ *n*-пропана, напримѣръ, образуется $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$; такая формула вытекаетъ на основаніи тождества указаннаго соединенія съ продуктомъ присоединенія брома къ бромистому аллилу, $CH_2{:}CH.CH_2Br$, трибромгидриномъ.

Если въ какомъ-либо углеводородѣ $C_n H_{2n+2}$ уже много водородныхъ атомовъ замѣщено хлоромъ или бромомъ, то невозможно замѣщать еще больше водородовъ прямымъ дѣйствіемъ галоида. Такъ, напримѣръ, хлоръ не дѣйствуетъ на пентахлорэтанъ, однако замѣщеніе идетъ легко, если прибавить немного хлористаго алюминія. Сначала $AlCl_3$ отщепляетъ HX; пентахлоретанъ даетъ съ $AlCl_3$ тетрахлорэтиленъ, а потомъ на счетъ образующейся двойной связи происходитъ присоединеніе галоида; такимъ образомъ, въ результатѣ въ данномъ случаѣ имѣемъ гексахлорэтанъ.

154. Соединенія въ которыхъ галоидъ сцѣпленъ съ конечнымъ углеродомъ, обозначаютъ ω; галоиды при другихъ углеродныхъ атомахъ черезъ α, β и т. д. Напримѣръ, $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ — ω-ω'-дибромпропанъ; $CH_3.CHBr.CH_2Br$ — ω-α-дибромпропанъ.

Изъ многочисленныхъ извѣстныхъ соединеній этой группы мы разсмотримъ лишь немногія.

Бромистый этиленъ употребляется часто при синтезахъ; затѣмъ служитъ растворителемъ; онъ получается пропусканіемъ этилена (125) въ бромъ, который (во избѣжаніе потери брома) покрываютъ слоемъ воды. Этиленъ поглощается очень легко. Бромистый этиленъ—безцвѣтная жидкость съ пріятнымъ запахомъ. При +8 затвердѣваетъ; т. к. 131°, уд. в. 2.189 при 15°.

Хлористый этиленъ $CH_2Cl.CH_2Cl$ носитъ названіе *масла голландскихъ химиковъ*, потому что въ концѣ 18-го столѣтія его приготовили изъ этилена и хлора Deiman, Bondt, Paets van Troostwijk и Lauwerenburgh. Онъ представляетъ собой жидкость, кипящую при 84.9°, съ уд. в. 1.28 при 0°.

Перхлорэтанъ, C_2Cl_6, образуется прямымъ соединеніемъ углерода съ хлоромъ, если поддерживать сильную вольтову дугу между угольными остріями въ атмосферѣ хлора.

Бромистый триметиленъ, $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$, (ω-ω'-дибромпропанъ). Это вещество играетъ нѣкоторую роль при синтезахъ; получается присоединеніемъ HBr къ бромистому аллилу, $CH_2{:}CH.CH_2Br$ (изъ аллиловаго алкоголя). На

основаніи этого способа приготовленія можно было бы придать ему структуру $CH_3.CHBr.CH_2Br$. Однако въ такомъ случаѣ онъ долженъ быть тождественнымъ съ продуктомъ присоединенія брома къ пропилену $CH_3.CH:CH_2$. Но такъ какъ этого нѣтъ, то бромистому триметилену принадлежитъ указанная структура. Бромистый триметиленъ—жидкость, кипящая при 165°; уд. в. 1.974 при 17°.

III. Многоатомные алкоголи.

155. Если нѣсколько водородовъ насыщеннаго углеводорода замѣщено гидроксиломъ, то въ такомъ случаѣ возможны два случая: или нѣсколько гидроксильныхъ группъ связаны съ однимъ углеродомъ, или каждая группа OH находится при отдѣльномъ углеродѣ. Образованіе соединеній перваго рода слѣдуетъ ожидать при замѣнѣ галоидовъ въ соединеніяхъ $R.CHX_2$, $R.CX_3$, $R.CX_2.R'$ на гидроксилъ. Но если попытаться добыть ихъ этимъ путемъ, сначала реагируя на такія галоидныя соединенія уксуснокислымъ серебромъ, а затѣмъ омыляя образовавшіеся продукты (**126**), то оказывается, что, хотя эфиры уксусной кислоты, какъ $CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{smallmatrix}$, получаются легко и даже прочны, однако при омыленіи ихъ образуется не алкоголь $CH_2(OH)_2$, но вслѣдствіе отщепленія одного моля воды, альдегидъ. Затѣмъ, если обработать алкоголятомъ натрія соединенія съ формулой $R.CCl_3$, то получается *ортоэфиръ* $R.C(OC_2H_5)_3$; но при омыленіи его не образуется $R.C(OH)_3$, а вслѣдствіе отщепленія воды соотвѣтствующая кислота. Эфиры двухзначныхъ соединеній, въ родѣ $CH_3.CH\!<\!\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{smallmatrix}$ извѣстны; это—*ацетали* (**113**); при омыленіи ихъ получается не $R.CH(OH)_2$, но альдегидъ. Отсюда вытекаетъ, что *соединенія болѣе чѣмъ съ однимъ гидроксиломъ при одномъ и томъ же атомѣ углерода — непостоянны.* Позднѣе, впрочемъ, мы увидимъ, что въ нѣкоторыхъ немногихъ случаяхъ такія соединенія удается получить.

Соединенія съ нѣсколькими гидроксилами, но лишь по одному у каждаго углерода, извѣстны въ большомъ числѣ. Нѣкоторыя изъ нихъ придется описать болѣе подробно.

1. Гликоли [двухатомные (двухзначные) алкоголи].

156. Эти соединенія образуются аналогично одноатомнымъ алкоголямъ изъ соотвѣтствующихъ галоидныхъ соединеній, напримѣръ:

$$\underset{\text{бромистый триметиленъ}}{CH_2Br.CH_2.CH_2Br}+2H_2O = \underset{\text{триметиленгликоль.}}{CH_2OH.CH_2.CH_2OH}+2HBr.$$

Обмѣнъ галоида на гидроксилъ можно произвести съ помощью уксуснокислаго серебра или щелочей и послѣдующимъ омыленіемъ образовавшагося эфира или кипяченіемъ съ растворомъ соды, или съ водой и окисью свинца.

Гликоли типа $R.CHOH.CHOH.R$, въ которыхъ гидроксил-содержащіе углеродные атомы непосредственно связаны другъ съ другомъ, образуются изъ олефиновъ или предварительнымъ присоединеніемъ Br_2 или прямымъ присоединеніемъ двухъ OH, что можно произвести осто-

рожнымъ окисленіемъ съ помощью хамелеона. Такимъ образомъ, изъ этилена получается *гликоль*:

$$CH_2{=}CH_2+H_2O+O = CH_2OH-CH_2OH.$$

Другой способъ приготовленія гликолей этого типа состоитъ въ возстановленіи кетоновъ. Этого можно достичь дѣйствіемъ натрія въ водномъ растворѣ или лучше электролизомъ. Ацетонъ даетъ *пинаконъ* (см. ниже), а также изопропиловый алкоголь $CH_3.CHOH.CH_3$. Образованіе вторичныхъ алкоголей устраняется при методѣ приготовленія пинаконовъ, т. е. веществъ съ общей формулой $R_2C(OH).C(OH).CR_2$ изъ альдегидовъ или кетоновъ, что основывается на дѣйствіи амальгамы магнія. Если растворить, напр., въ сухомъ ацетонѣ приблизительно 10% сулемы и въ такой растворъ помѣстить ленту магнія, то образуется амальгама магнія, которая дѣйствуетъ на ацетонъ слѣдующимъ образомъ:

$$2CH_3.CO.CH_3+Mg = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\underset{|}{C}\!-\!\!-\!\underset{|}{C}\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}. \quad \text{(}O.Mg.O\text{)}$$

Этотъ продуктъ присоединенія разлагается водой съ образованіемъ пинакона:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\underset{|}{C}\!-\!\!-\!\underset{|}{C}\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}+H_2O \;(O.\,Mg.\,O) = \underset{\text{пинаконъ}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH).C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}}+MgO.$$

Пинаконъ при перегонкѣ съ разведенной сѣрной кислотой претерпѣваетъ въ высшей степени замѣчательное интрамолекулярное превращеніе въ такъ называемой *пинаколинъ*, что можно объяснить перемѣной мѣста гидроксила и метильной группы:

$$\underset{\text{пинаконъ}}{(CH_3)_2.C(OH).C}\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\OH\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_3.C.C\!\!\begin{matrix}H|O\\|OH-H_2O\\CH_3\end{matrix} = \underset{\text{пинаколинъ}}{(CH_3)_3.C.CO.CH_3}.$$

Относительно структуры пинаколина можно заключить между прочимъ по синтезу его изъ хлорангидрида триметилуксусной кислоты $C(CH_3)_3.COCl$ и цинкметила (109,4).

Гликоли представляютъ собой большей частью густыя безцвѣтныя жидкости съ сладкимъ вкусомъ; отсюда ихъ названіе (отъ γλυκύς, сладкій). Точка кипѣнія и удѣльный вѣсъ ихъ значительно выше, чѣмъ у однозначныхъ алкоголей съ тѣмъ же самымъ числомъ углеродовъ. Такъ, напримѣръ, гликоль кипитъ 197.5°, этиловый алкоголь 78°, уд. вѣсъ гликоля 1.128 (при 0°), а этиловаго алкоголя 0.806 (при 0°).

Гидроксилы гликолей обнаруживаютъ совершенно то же самое отношеніе, что и гидроксилъ однозначныхъ алкоголей: замѣщаются галоидомъ, образуютъ простые и сложные эфиры, алкоголяты, окисляются въ альдегиды и кислоты, если только гидроксилъ находится въ первичномъ положеніи.

Указанныя реакціи могутъ распространяться какъ на одну, такъ и на обѣ гидроксильныя группы; извѣстны, напримѣръ, такія тѣла, какъ $CH_2OH.CH_2Cl$—хлоргидринъ гликоля; $CH_2OC_2H_5.CH_2OH$—моноэтиловый эфиръ гликоля, $CH_2OC_2H_5.CH_2OC_2H_5$—диэтиловый эфиръ гликоля и др. Но нѣкоторыми свойствами гликоли обязаны присутствію *двухъ* гидроксиловъ, таково, напримѣръ, свойство образовать ангидриды. Первый членъ, гликоль $CH_2OH - CH_2OH$ не можетъ прямо

отщеплять воды; соединеніе C_2H_4O получается только такимъ образомъ, что одну гидроксильную группу замѣщаютъ Cl и затѣмъ отщепляютъ HCl:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} - HCl = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O.$$

хлоргидринъ гликоля окись этилена

Для этого ангидрида, *окиси этилена*, признаютъ вышеуказанную структуру, потому что при дѣйствіи PCl_5 онъ даетъ хлористый этиленъ, при чемъ атомъ кислорода замѣщается двумя атомами хлора. Если бы онъ имѣлъ другую структуру $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOH \end{matrix}$ (которая, впрочемъ, a priori менѣе вѣроятна 136), то дѣйствіе пятихлористаго фосфора должно было бы приводить къ иному соединенію.

Нѣкоторые высшіе *гомологи гликоля*, гидроксилы которыхъ удалены другъ отъ друга на 4 или 5 атомовъ углерода, даютъ ангидриды, которымъ приписываютъ структуру, аналогичную окиси этилена.

У высшихъ гомологовъ окиси этилена, о которыхъ только что была рѣчь, способность къ присоединенію воды значительно ослабляется.

2. Трехатомные алкоголи.

157. Главный представитель этого класса есть *глицеринъ* $C_3H_5(OH)_3$. На основаніи вышеприведеннаго правила, по которому двѣ гидроксильныя группы не могутъ находиться при одномъ углеродѣ, глицерину можно приписать только слѣдующее строеніе:

$$CH_2OH.CHOH.CH_2OH.$$

Это строеніе въ дальнѣйшемъ подтверждается слѣдующими доказательствами: a) при осторожномъ окисленіи аллиловаго алкоголя съ помощью $KMnO_4$ на мѣстѣ двойной связи присоединяются двѣ группы OH:

$$CH_2{:}CH.CH_2OH \longrightarrow CH_2OH.CHOH.CH_2OH.$$

b) При осторожномъ окисленіи глицерина $C_3H_8O_3$ сначала образуется *глицериновая кислота* такъ же, какъ изъ этиловаго алкоголя — уксусная кислота $C_2H_4O_2$; слѣдовательно, въ глицеринѣ должна быть группа $-CH_2OH$. При дальнѣйшемъ окисленіи глицериновой кислоты образуется *тартроновая кислота*, $C_3H_4O_5$; значитъ, опять два H замѣщаются O съ образованіемъ новой карбоксильной группы. Отсюда выходитъ, что въ молекулѣ должны находиться двѣ группы $-CH_2OH$. Поэтому структура глицерина была бы $CH_2OH(CH_2O)CH_2OH$. Принимая во вниманіе, что тартроновая кислота $COOH(CH_2O)COOH$ еще обладаетъ алкогольными свойствами, группѣ CH_2O въ ней должна принадлежать структура $>CHOH$. Поэтому мы въ правѣ и въ глицеринѣ допустить для той же группы $-CH_2O$ структуру $>CHOH$; этимъ доказывается вышепроизведенная конституціонная формула.

e) Дальнѣйшее доказательство въ пользу этого составляетъ образованіе глицерина изъ трибромгидрина (**153**).

Глицеринъ представляетъ собой маслянистую жидкость сладкаго вкуса, отсюда его названіе (γλυκερός — сладкій); онъ безцвѣтенъ, весьма гигроскопиченъ, во всѣхъ отношеніяхъ смѣшивается съ водой и алкоголемъ, въ эфирѣ нерастворимъ. Если только глицеринъ затвердѣваетъ, то образовавшіеся кристаллы снова плавятся лишь при $+17^\circ$. Точка кипѣнія лежитъ при 290°, уд. вѣсъ 1.265 при 15°. Его химическое отношеніе вполнѣ опредѣляется тройной алкогольной функціей. Такимъ образомъ, онъ даетъ три эфира, смотря по тому, распространяется ли этерификація на одну, двѣ или три гидроксильныя группы.

Такъ какъ глицеринъ играетъ весьма важную роль въ организованной природѣ, какъ составная часть жировъ, то синтезъ его изъ элементовъ имѣлъ важное значеніе. Это достигнуто Фриделемъ и Сильва слѣдующимъ путемъ. Они исходили изъ уксусной кислоты, которая можетъ быть синтезирована изъ элементовъ нѣсколькими методами (напр., ацетиленъ $+ H_2O =$ альдегидъ 132, откуда окисленіемъ образуется уксусная кислота). Уксусная кислота, при сухой перегонкѣ ея кальціевой соли даетъ ацетонъ, который возстановленіемъ былъ переведенъ въ изопропиловый алкоголь. Послѣдній путемъ отщепленія воды превращенъ въ пропиленъ; а этотъ послѣдній черезъ присоединеніе хлора давалъ хлористый пропиленъ, который при обработкѣ хлористымъ іодомъ былъ переведенъ въ трихлоргидринъ. Наконецъ, нагрѣваніемъ послѣдняго соединенія съ водой въ результатѣ полученъ глицеринъ:

$$\underset{\text{уксусная к.}}{CH_3.CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{ацетонъ}}{CH_3.CO.CH_3} \longrightarrow \underset{i\text{-пропилов. алкоголь}}{CH_3.CHOH.CH_3} \longrightarrow \underset{\text{пропиленъ}}{CH_3.CH = CH_2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{хлорист. пропиленъ}}{CH_3.CHCl.CH_2Cl} \longrightarrow \underset{\text{трихлоргидринъ}}{CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl} \longrightarrow \underset{\text{глицеринъ.}}{CH_2OH.CHOH.CH_2OH.}$$

158. Изъ глицерина можно приготовить различныя соединенія, которыя инымъ путемъ трудно получаются. Таковы, аллиловый алкоголь, іодистый аллилъ, акролеинъ и іодистый изопропилъ.

Аллиловый алкоголь получается, если растворить щавелевую кислоту въ глицеринѣ и смѣсь нагрѣвать. При этомъ сперва образуется однозамѣщенный муравьиный эфиръ глицерина, *моноформинъ*:

$$CH_2OH.CHOH.CH_2O\overset{H}{C}O \text{ или } CH_2OH.\underset{\dot{O}C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}}{CH} - CH_2OH,$$

такъ какъ щавелевая кислота при указанныхъ условіяхъ отщепляетъ молекулу CO_2, отчего получается муравьиная кислота: $\boxed{COO}H - COOH$, которая сейчасъ же образуетъ съ глицериномъ названный эфиръ.

Болѣе сильное нагрѣваніе вызываетъ расщепленіе его на аллиловый алкоголь, воду и углекислоту:

$$CH_2OH.CH\boxed{\overline{OH}|CH_2|\overline{O.CO} \atop H} \text{ или } CH_2OH.\underset{\boxed{O.COH}}{CH} - CH_2\boxed{OH}$$

Іодистый аллилъ образуется при обработкѣ безводнаго глицерина іодомъ и фосфоромъ:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix} \left| \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} + P \right| J_3 = \begin{matrix} CH_2J \\ CHJ \\ CH_2J \end{matrix} + P(OH)_3; \quad \begin{matrix} CH_2 & J \\ CH & J \\ CH_2 & J \end{matrix} \Bigg| - 2J = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2J. \end{matrix}$$

Тріодгидринъ, который долженъ бы здѣсь получаться, непроченъ; онъ сейчасъ же отщепляетъ J_2, такъ что образуется іодистый аллилъ.

Акролеинъ образуется изъ глицерина путемъ отщепленія воды (съ помощью $KHSO_4$):

$$\begin{matrix} & OH & H \\ CH_2 - & C - & CHOH; \\ & OH & H \end{matrix}$$

поэтому долженъ былъ бы получаться $CH_2 = C = CHOH$, который, впрочемъ, сейчасъ же переходитъ въ $CH_2{=}CH.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}}$, акролеинъ (**136**).

Іодистый изопропилъ образуется изъ смѣси глицерина, іода и фосфора, если къ ней прибавить воды. При этомъ, въ качествѣ промежуточнаго продукта, получается пропиленъ $CH_3.CH = CH_2$, который, на самомъ дѣлѣ, выдѣляется, если нѣтъ достаточнаго количества HJ.

Путемъ присоединенія HJ (который образуется изъ іода, фосфора и воды) получается іодистый изопропилъ:

$$CH_3.CH{=}CH_2 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3.$$

Дѣйствіе глицерина на щавелевую кислоту обыкновенно примѣняется для приготовленія *муравьиной кислоты* (**88**). Мы только что сказали, что при нагрѣваніи смѣси названныхъ веществъ выдѣляется CO_2, и образуется глицериновый эфиръ муравьиной кислоты. Изъ послѣдняго омыленіемъ образуется муравьиная кислота, и обратно получается глицеринъ. Это омыленіе весьма цѣлесообразно производить, прибавляя новое количество щавелевой кислоты ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$), кристаллизаціонная вода которой обусловливаетъ расщепленіе эфира, при чемъ муравьиная кислота перегоняется. Но регенерированный при этомъ глицеринъ съ вновь прибавленной кислотой опять образуетъ моноформинъ, который отъ новаго прибавленія щавелевой кислоты омыляется и т. д., такъ что опредѣленнымъ количествомъ глицерина можно перевести въ муравьиную кислоту неограниченное количество щавелевой кислоты.

159. Въ природѣ глицеринъ встрѣчается въ очень большомъ количествѣ въ формѣ эфировъ. Жиры и масла представляютъ собой триглицериновые эфиры высшихъ жирныхъ кислотъ и олеиновой кислоты. Изъ этого матеріала омыленіемъ добывается глицеринъ и жирныя кислоты (**91**, **105**).

Обратно жиры могутъ получаться синтетически изъ глицерина и жирныхъ кислотъ. *Тристеаринъ*, напримѣръ, былъ полученъ нагрѣ-

ваніемъ глицерина съ избыткомъ стеариновой кислоты до 200°, пока не переставала выдѣляться вода.

Многіе жиры становятся *прогорклыми*, т.-е., при сохраненіи въ теченіе продолжительнаго времени, пріобрѣтаютъ непріятный своеобразный запахъ и вкусъ. Это обусловливается окисляющимъ дѣйствіемъ воздуха, которое усиливается отъ освѣщенія. Такимъ образомъ, изъ ненасыщенныхъ жирныхъ кислотъ образуются другія кислоты съ меньшимъ числомъ углеродовъ въ молекулѣ; эти кислоты и обусловливаютъ этотъ непріятный запахъ и вкусъ.

160. Глицеринъ употребляется для очень многихъ техническихъ цѣлей, главнымъ образомъ, для приготовленія нитроглицерина. Послѣднее названіе неправильно, такъ какъ это важное взрывчатое вещество представляетъ собой полный азотнокислый эфиръ глицерина (**75**)

$$\begin{array}{l} CH_2O.NO_2 \\ | \\ CH\ O.NO_2 \\ | \\ CH_2O.NO_2, \end{array}$$

а не нитросоединеніе, потому что при омыленіи щелочами онъ даетъ глицеринъ и азотнокислую щелочь.

Нитроглицеринъ получаютъ, обрабатывая на холоду глицеринъ смѣсью концентрированной сѣрной и азотной кислоты, въ опредѣленномъ отношеніи. Если спустя нѣкоторое время вылить смѣсь въ воду, то нитроглицеринъ отдѣляется въ видѣ тяжелой маслянистой жидкости, которую можно очистить промываніемъ водой. Въ совершенно чистомъ состояніи нитроглицеринъ самъ собой не взрываетъ. Онъ имѣетъ слабый запахъ, вызывающій головную боль.

Жидкій нитроглицеринъ не годится для техническаго примѣненія. Поэтому имъ пропитываютъ трепелъ и, такимъ образомъ, получаютъ тѣстообразную массу — *динамитъ*, который обыкновенно, состоитъ изъ 75% нитроглицерина и 25% трепела. Растворяя нѣсколько процентовъ коллодіонной ваты (см. при целлюлезѣ) въ нитроглицеринѣ, получаютъ эластичную массу (по внѣшнему виду она напоминаетъ гумми), *взрывчатую желатину*, которая имѣетъ преимущество передъ динамитомъ, такъ какъ послѣ взрыванія не оставляетъ твердаго остатка. Взрываніе нитроглицерина совершается очень быстро; поэтому онъ не пригоденъ для огнестрѣльнаго оружія, такъ какъ оно не обладаетъ достаточнымъ сопротивленіемъ къ столь мгновенному импульсу. Онъ производитъ, какъ говорятъ, „бризантное“ дѣйствіе.

3. Четырех- и многоатомные алкоголи.

161. Изъ четырехатомныхъ алкоголей здѣсь слѣдуетъ упомянуть *эритритъ* $CH_2OH.CHOH.CHOH.CH_2OH$; онъ встрѣчается въ природѣ. При нагрѣваніи этого алкоголя съ іодистымъ водородомъ образуется *n*-вторичный іодистый бутилъ, $CH_3.CHJ.CH_2.CH_3$; значитъ, алкоголь имѣетъ нормальную цѣпь углеродныхъ атомовъ.

Изъ пятизначныхъ алкоголей можно назвать стереоизомерные *арабитъ* и *ксилитъ*. Точно также стереоизомерны шестизначные алкоголи *дульцитъ* и *маннитъ* $C_6H_{14}O_6$; оба встрѣчаются въ природѣ. Всѣ

они, какъ доказываетъ возстановленіе іодистымъ водородомъ, содержатъ въ себѣ нормальныя цѣпи углеродныхъ атомовъ, такъ какъ подобно эритриту, даютъ нормальные вторичные іодюры. Эти алкоголи можно получить искусственнымъ путемъ, возстановляя соотвѣтствующіе альдегиды или кетоны. Почему считаютъ ихъ стереоизомерными, это будетъ разъяснено позднѣе (при сахарахъ). Здѣсь мы удовлетворимся лишь замѣчаніемъ, что въ этихъ алкоголяхъ встрѣчаются асимметрическіе углероды, которые въ слѣдующихъ формулахъ обозначены жирнымъ шрифтомъ: $CH_2OH.\mathbf{C}HOH.\mathbf{C}HOH.\mathbf{C}HOH.CH_2OH$ арабитъ, ксилитъ; $CH_2OH.\mathbf{C}HOH.\mathbf{C}HOH.\mathbf{C}HOH.\mathbf{C}HOH.CH_2OH$ дульцитъ, маннитъ.

Многоатомные алкоголи, вообще, обладаютъ свойствомъ препятствовать осажденію солей мѣди, окиси желѣза и другихъ при дѣйствіи щелочей. Напримѣръ, растворъ мѣднаго купороса, къ которому прибавленъ глицеринъ, не даетъ осадка окиси мѣди отъ ѣдкаго кали. Это основывается на замѣщеніи гидроксильнаго водорода металломъ, вслѣдствіе чего образуютъ растворимыя металлическія соединенія. Такимъ образомъ, кислотныя свойства гидроксила, почти совершенно отсутствующія у однозначныхъ алкоголей, здѣсь значительно усиливаются благодаря накопленія въ молекулѣ такихъ группъ. Способность давать подобныя металлическія производныя свойственна не только многоатомнымъ алкоголямъ, но также очень многимъ другимъ тѣламъ, содержащимъ нѣсколько гидроксиловъ.

IV. Многозначныя соединенія, содержащія галоиды, гидроксилъ, нитро- и амидо-группы.

182. Изъ многочисленныхъ, относящихся сюда соединеній мы разсмотримъ только нѣкоторыя. Вообще ихъ химическій характеръ опредѣляется тѣмъ, *какія* изъ указанныхъ группъ они содержатъ.

Соединенія, заключающія въ себѣ *галоидъ* и *гидроксилъ* при одномъ и томъ же углеродѣ, неизвѣстны.

Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ слѣдовало бы ожидать ихъ образованія, сейчасъ же отщепляется галоидоводородъ, и образуются альдегиды или кетоны. Мы видѣли, впрочемъ, не разъ, что существуютъ производныя отъ соединеній, которыя сами неизвѣстны, напримѣръ, ортоэфиры (**155**). То же самое и здѣсь; между тѣмъ какъ соединеніе $R-HC\!\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ неизвѣстно, есть тѣло $R-HC\!\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC_nH_{2n+1}\end{smallmatrix}$. Это — *охлоренные эфиры*. Если въ этиловый эфиръ при охлажденіи и въ темнотѣ (во избѣжаніе взрыва) пропускать хлоръ, то водородъ замѣщается хлоромъ; однозамѣщенный продуктъ имѣетъ структуру: $CH_3.CH_2.O.CHCl.CH_3$, что понятно на основаніи его разложенія сѣрной кислотой; именно, при этомъ поглощается одинъ моль воды и образуется алкоголь, альдегидъ и соляная кислота:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3.CHCl\end{matrix}\!\!>\!O+\begin{matrix}H\\|\\OH\end{matrix}=\begin{matrix}C_2H_5.OH\\+\\CH_3.CH\!\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}\end{matrix}=CH_3.CHO+HCl.$$

Соединенія съ галоидомъ и гидроксиломъ у различныхъ атомовъ углерода получаются частичнымъ замѣщеніемъ гидроксиловъ въ многозначныхъ алкоголяхъ галоидомъ. Такія соединенія обозначаютъ вообще названіемъ *галоидогидриновъ. Дихлоргидринъ глицерина*, $C_3H_5{<}^{Cl_2}_{(OH)}$, получается при насыщеніи хлористымъ водородомъ раствора глицерина въ ледяной уксусной кислотѣ. Онъ имѣетъ симметричную формулу $CH_2Cl.CHOH.CH_2Cl$, такъ какъ отличается отъ дихлоргидрина, получаемаго присоединеніемъ хлора къ аллиловому алкоголю, которому должна принадлежать формула $CH_2OH.CHCl.CH_2Cl$. При обработкѣ дихлоргидрина ѣдкимъ кали образуется *эпихлоргидринъ*, которому приписываютъ структуру $CH_2.CH.CH_2Cl$.

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2.CH}.CH_2Cl$$

Динитросоединенія съ двумя группами нитро при одномъ углеродѣ получаютъ дѣйствіемъ азотистокислаго калія на первичныя бромнитросоединенія:

$$CH_3.CHBrNO_2 + KNO_2 = CH_3.CH(NO_2)_2 + KBr.$$

Эти первичныя динитросоединенія обладаютъ характеромъ кислотъ (**281**), такъ какъ водородъ при углеродѣ, связанномъ съ нитрогруппами, очень легко способенъ замѣщаться металломъ.

Діамины, въ которыхъ обѣ амидо-группы связаны съ однимъ углеродомъ, не извѣстны, напротивъ того, есть такіе, въ которыхъ амидо-группы находятся при различныхъ углеродахъ. Нѣкоторыя изъ такихъ тѣлъ образуются при гніеніи мяса и т. д.; вмѣстѣ съ другими основными веществами, при этомъ образующимися, они носятъ общее названіе *птомаиновъ*. Изъ нихъ можно назвать *кадаверинъ (пентаметилендіаминъ)*, $NH_2.CH_2.(CH_2)_3.CH_2.NH$, и *путресцинъ* (*тетраметилендіаминъ*), $NH_2.CH_2.(CH_2)_2.CH_2.NH_2$. Эти соединенія были получены синтетически, и такимъ образомъ выяснилось ихъ строеніе.

Для синтеза, напримѣръ пентаметилендіамина, исходятъ изъ бромистаго триметилена $Br.CH_2.CH_2.CH_2.Br$, который при обработкѣ ціанистымъ каліемъ даетъ *ціанистый триметиленъ*, $NC.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. Это тѣло возстановляется натріемъ въ кипящемъ алкоголѣ, вслѣдствіе чего обѣ ціановыя группы переходятъ въ CH_2NH_2 (**85**), слѣдовательно, образуется діаминъ:

$$CN{-}(CH_2)_3{-}CN \longrightarrow NH_2CH_2.(CH_2)_3.CH_2NH_2.$$

При нагрѣваніи солянокислаго пентаметилендіамина отщепляется одна молекула амміака, и образуется *пиперидинъ*, который обнаруживаетъ свойства насыщеннаго вторичнаго амина. Поэтому (и по другимъ основаніямъ, см. **427**) ему придаютъ слѣдующее циклическое строеніе:

$$CH_2{<}^{CH_2-CH_2NH_2}_{CH_2-CH_2NH_2} - NH_3 = \underset{\text{пиперидинъ.}}{CH_2{<}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}{>}NH.}$$

Тетра-и триметилендіаминъ даютъ при нагрѣваніи аналогичныя

соединенія съ замкнутой цѣпью, однако труднѣе, чѣмъ пентаметилендиаминъ; этилендиаминъ подобнаго соединенія уже не даетъ.

Одно тѣло, *одновременно алкоголь и аминъ*, можно здѣсь упомянуть ради его физіологическаго значенія, именно, *холинъ*, $C_5H_{13}NO_2$, очень распространенный въ животномъ царствѣ. Строеніе его выясняется на основаніи синтеза изъ триметиламина и окиси этилена въ водномъ растворѣ:

$$(CH_3)_3N + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2.CH_2} + OHH = (CH_3)_3N \begin{cases} CH_2.CH_2OH \\ OH. \end{cases}$$

Холинъ является составной частью очень сложныхъ соединеній, *лецитиновъ*, которые находятся въ мозгѣ, яичномъ желткѣ, во многихъ кислотахъ и т. д. Они состоятъ изъ глицеринофосфорной кислоты, которая въ своихъ гидроксильныхъ группахъ этерифицирована пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислотами, и которая въ остаткѣ фосфорной кислоты заключаетъ связанный холинъ.

Существуютъ различные лецитины, вѣроятно, и такіе, которые содержатъ въ своей молекулѣ больше, чѣмъ одну изъ названныхъ кислотъ. Въ природѣ всегда встрѣчаются смѣси; при обработкѣ баритовой водой онѣ распадаются на холинъ, названныя жирныя кислоты и глицеринофосфорную кислоту. Послѣдняя оптически дѣятельна, что согласуется съ формулой:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_2O.PO(OH)_2, \end{array}$$

въ которой средній углеродъ асимметриченъ.

Лецитинъ, который также оптически дѣятеленъ, имѣлъ бы въ такомъ случаѣ формулу:

$$\begin{array}{l} CH_2OR \\ | \\ CHOR_1 \quad \diagup OH \\ | \\ CH_2O.PO \\ \qquad\quad \diagdown OCH_2CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\quad N \begin{cases} OH \\ (CH_3)_3 \end{cases} \end{array}$$

(R и R_1 — остатки жирныхъ кислотъ).

Лецитины легко растворяются въ алкоголѣ, трудно въ эфирѣ. Какъ съ кислотами, такъ и щелочами они дають соли, что выражается вышеприведенной структурной формулой.

Многоосновныя кислоты.

Насыщенныя двухосновныя кислоты, $C_nH_{2n-2}O_4$.

163. Изъ числа многихъ изомерныхъ кислотъ $C_nH_{2n}(COOH)_2$ съ различнымъ положеніемъ карбоксильныхъ группъ, которыя могутъ существовать согласно структурной теоріи, по многимъ причинамъ важное значеніе имѣютъ прежде всего тѣ, въ которыхъ карбоксильныя группы находятся при конечныхъ углеродахъ, ω-ω'-кислоты (**154**). Поэтому онѣ преимущественно должны быть здѣсь разсмотрѣны.

Общіе способы образованія двуосновныхъ кислотъ тѣ же, что и у одноосновныхъ кислотъ. Такъ, онѣ образуются окисленіемъ соотвѣтствующихъ гликолей и альдегидовъ и омыленіемъ динитриловъ; впрочемъ, для многихъ изъ этихъ кислотъ существуютъ особые способы полученія.

Физическія и химическія свойства.

164. Эти кислоты представляютъ собой хорошо кристаллизующіяся тѣла; члены съ болѣе чѣмъ тремя *C*-атомами могутъ перегоняться безъ разложенія; однако, многіе изъ нихъ отщепляютъ воду, если дестилляцію производить подъ атмосфернымъ давленіемъ.

Точки плавленія кислотъ разсматриваемаго ряда представляютъ ту же особенность, что и у насыщенныхъ жирныхъ кислотъ (**87**), именно, члены съ *четнымъ* числомъ углеродовъ имѣютъ болѣе высокую точку плавленія, нежели сосѣдніе члены съ нечетнымъ числомъ углеродныхъ атомовъ:

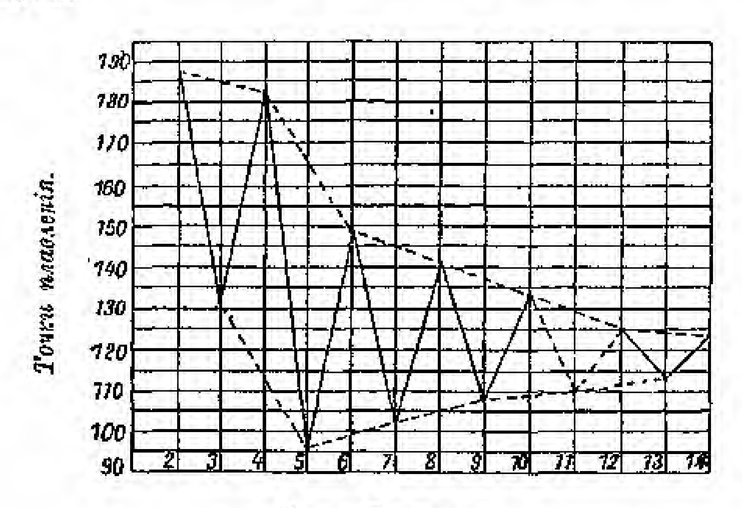
Названіе.	Формула.	Точка плавл.	100 вѣс. частей воды растворяютъ.
Щавелевая к.	$CO_2H.CO_2H$	189° (безводн.	10. 2 вѣс. части при 20°
Малоновая к.	$CO_2H.CH_2.CO_2H$	132°	139.37 „ „ „ 15
Янтарная к.	$CO_2H(CH_2)_2.CO_2H$	182°	5.14 „ „ „ 14.5
Глутаровая к.	$CO_2H(CH_2)_3.CO_2H$	98°	80. 3 „ „ „ 14
Адипиновая к.	$CO_2H(CH_2)_4.CO_2H$	153°	1.44 „ „ „ 15
Пимелиновая к.	$CO_2H(CH_2)_5.CO_2H$	105°	4. 1 „ „ „ 20
Пробковая к.	$CO_2H(CH_2)_6.CO_2H$	141°	0.142 „ „ „ 15.5
Азелаиновая к.	$CO_2H(CH_2)_7.CO_2H$	107.5°	
Себациновая к	$CO_2H(CH_2)_8.CO_2H$	134.5°	0. 1 „ „ „ 17
Нонандикарбоновая к.	$CO_2H(CH_2)_9.CO_2H$	110°	
Декаметилендикарбоновая к.	$CO_2H(CH_2)_{10}.CO_2H$	125°	
Брассиловая к.	$CO_2H(CH_2)_{11}.CO_2H$	112°	
Додекаметилендикарбонов.к.	$CO_2H(CH_2)_{12}.CO_2H$	123°	

Изъ прилагаемаго графическаго изображенія (черт. 33) точекъ плавленія вмѣстѣ съ тѣмъ ясно видно, что точки плавленія четныхъ и нечетныхъ рядовъ съ возрастаніемъ числа углеродовъ все болѣе и болѣе сближаются между собой.

Особенность такого же рода обнаруживаетъ растворимость этихъ кислотъ въ водѣ, какъ это можно замѣтить изъ послѣдняго столбца. Растворимость кислотъ съ нечетнымъ числомъ углеродовъ гораздо больше, чѣмъ у кислотъ четнаго ряда и падаетъ (какъ всегда) съ возрастаніемъ числа *C*, какъ въ четномъ, такъ и въ нечетномъ ряду.

Щавелевая кислота значительно сильнѣе, чѣмъ высшіе гомологи, что вытекаетъ изъ ихъ константъ диссоціаціи. Именно, *K* составляетъ для щавелевой кислоты 10.0, для малоновой 0.163, для янтарной

0.0065; для прочихъ кислотъ эти константы имѣютъ величины, которыя, хотя уменьшаются съ возрастаніемъ числа углеродовъ, но все-таки оказываются того же порядка, какъ и у послѣдней изъ названныхъ кислотъ.



Число С-атомовъ.

Рис. 33. Точки плавленія кислотъ $C_nH_{2n-2}O_4$.

Слѣдовательно, по мѣрѣ того, какъ карбоксильныя группы все больше удаляются другъ отъ друга, кислоты становятся слабѣе.

Щавелевая кислота, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

165. Между щавелевой и муравьиной кислотой существуетъ генетическая связь; можно получить какъ муравьиную кислоту изъ щавелевой, такъ и, обратно, щавелевую изъ муравьиной. Если быстро нагрѣть калійную или натровую соль муравьиной кислоты, то изъ сплавленной массы выдѣляется водородъ, и образуется соотвѣтствующая соль щавелевой кислоты:

$$\begin{array}{l} KOOC\boxed{H} \\ KOOC\boxed{H} \end{array} = \begin{array}{l} KOOC \\ \mid \\ KOOC \end{array} + H_2$$

Обратный переходъ щавелевой кислоты въ муравьиную, обычный способъ приготовленія муравьиной кислоты, уже былъ разсмотрѣнъ (**157**).

Щавелевая кислота часто появляется при окисленіи органическихъ веществъ азотной кислотой; такъ, она получается при нагрѣваніи сахара съ названнымъ окислителемъ. Технически она добывается сплавленіемъ древесныхъ опилокъ съ ѣдкимъ кали. Какъ побочный продуктъ, при этомъ образуется соль муравьиной кислоты, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи переходитъ, выдѣляя водородъ, въ соль щавелевой кислоты. По охлажденіи сплавленной массы K-соль выщелачивается водой, и къ этому раствору прибавляютъ известковаго молока, отчего осаждается щавелевокислая известь; а изъ послѣдней

дѣйствіемъ сѣрной кислоты щавелевая кислота выдѣляется въ свободномъ видѣ.

Другіе способы полученія щавелевой кислоты, имѣющіе какой-либо теоретическій интересъ, это—дѣйствіе углекислоты на калій или натрій при температурѣ около 360° и омыленіе ціана $CN.CN$ (**241**).

Въ природѣ щавелевая кислота встрѣчается въ различныхъ растеніяхъ, преимущественно въ кислицѣ, щавелѣ и т. д. Чаще ее встрѣчаютъ, какъ отложеніе въ растительныхъ клѣткахъ, въ формѣ щавелевокислой извести. Она кристаллизуется съ двумя частицами воды, которая начинаетъ медленно выдѣляться около 30°. Безводная кислота можетъ возгоняться при осторожномъ нагрѣваніи, но если нагрѣть ее слишкомъ сильно, то она расщепляется на CO_2, CO и H_2O. То же самое разложеніе наступаетъ, если растворъ щавелевокислой соли урана выставить на солнечный свѣтъ; тогда замѣчается энергичное выдѣленіе газа, состоящаго изъ $CO_2 + CO$. Тѣ же самые продукты образуются при нагрѣваніи щавелевой кислоты съ концентрированной сѣрной кислотой. Щавелевая кислота весьма легко окисляется; окисленіе ея съ помощью марганцовокислаго калія находитъ примѣненіе въ объемномъ анализѣ; одинъ моль щавелевой кислоты требуетъ для своего окисленія одинъ пай кислорода:

$$C_2H_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O.$$

Изъ *солей* щавелевой кислоты растворяются въ водѣ только щелочныя. Какъ двухосновная, щавелевая кислота способна образовать кислыя и нейтральныя соли. Извѣстны также соединенія кислой соли съ щавелевой кислотой; какъ таковую, можно назвать *кисличную соль* $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$. Извѣстны многочисленныя двойныя соли щавелевой кислоты; изъ нихъ большинство содержитъ щелочные металлы и растворимо въ водѣ; онѣ примѣняются, напримѣръ, въ электролитическомъ анализѣ.

Изъ числа этихъ двойныхъ солей слѣдуетъ упомянуть $K_2Fe(C_2O_4)_2$, растворъ которой имѣетъ желтый цвѣтъ, и потому содержитъ комплексный іонъ, вѣроятно $[Fe(C_2O_4)_2]''$, потому что самъ іонъ закиси желѣза сообщаетъ растворамъ слабо зеленое окрашиваніе. Эта соль обладаетъ сильной возстановляющей способностью и употребляется, какъ фотографическій проявитель.

Не менѣе важна окисная соль $K_3Fe(C_2O_4)_3$, которая, растворяясь въ водѣ, даетъ зеленый растворъ и поэтому, вѣроятно, содержитъ комплексный іонъ $[Fe(C_2O_4)_3]'''$. Водный растворъ ея на солнечномъ свѣту быстро возстановляется:

$$2K_3Fe(C_2O_4)_3 = 2K_2Fe(C_2O_4)_2 + K_2C_2O_4 + 2CO_2.$$

Этимъ свойствомъ пользуются въ платинотипіи. Именно, если фотографическій негативъ положить на бумагу, содержащую указанную двойную желѣзную соль, то въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ подѣйствуетъ свѣтъ, происходитъ возстановленіе. Если теперь опустить бумагу въ растворъ платины, то металлъ осаждается только въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ образовалась закисная соль.

Изъ производныхъ щавелевой кислоты можно здѣсь упомянуть кристаллическій *диметиловый эфиръ* (т. пл. 54°), который примѣняется для полученія чистаго метиловаго алкоголя; дѣло въ томъ, что эфиръ легко очищается кристаллизаціей, и тогда омыленіемъ обратно получается метиловый алкоголь. Диэтиловый эфиръ—жидкость. Оба эфира

легко получаются дестилляціей раствора безводной кислоты въ соотвѣтствующемъ алкоголѣ.

Діамидъ $H_2NOC.CONH_2$, *оксамидъ*, представляетъ собой почти нерастворимое въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ тѣло, которое выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ при прибавленіи амміака къ раствору диэтиловаго эфира.

Моноамиды двухосновныхъ кислотъ носятъ названіе *аминокислотъ*. Моноамидъ щавелевой кислоты $CONH_2.COOH$ называется, слѣдовательно, *оксаминовой кислотой*. Она представляетъ собой кристаллическую массу, трудно растворимую въ холодной водѣ и нерастворимую въ алкоголѣ.

Малоновая кислота, $CO_2H.CH_2.CO_2H$.

166. Структура этой кислоты вытекаетъ на основаніи синтеза изъ хлоруксусной. Послѣдняя при кипяченіи съ ціанистымъ каліемъ даетъ ціануксусную кислоту, которая при омыленіи нитрильной группы переходитъ въ малоновую кислоту:

$$\begin{matrix} Cl \\ \diagdown \\ CH_2.COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CN \\ \diagdown \\ CH_2.COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ \diagdown \\ CH_2.COOH. \end{matrix}$$

Малоновая кислота весьма легко растворима въ водѣ (см. таблицу въ **164**). Нагрѣтая немного выше своей точки плавленія, она отщепляетъ, съ образованіемъ уксусной кислоты, одинъ моль CO_2:

$$COOH.CH_2|COO|H = CH_3.COOH + CO_2.$$

Опытъ показалъ, что вообще *соединенія, въ которыхъ двѣ карбоксильныя группы связаны съ однимъ и тѣмъ же углеродомъ, при нагрѣваніи, отщепляютъ одинъ моль CO_2*.

Изъ эфировъ малоновой кислоты важное значеніе имѣетъ прежде всего *диэтиловый эфиръ*, такъ какъ онъ служитъ для многихъ синтезовъ.

Онъ представляетъ собой жидкость съ слабымъ запахомъ, кипящую 198°; уд. в. 1.061 при 15°. При дѣйствіи натрія выдѣляется водородъ, и образуется твердая масса, такъ какъ водородъ малоноваго эфира замѣщается натріемъ. Соединеніе имѣетъ структуру:

$$\begin{matrix} & COOC_2H_5 \\ / & \\ CHNa & \\ \diagdown & \\ & COOC_2H_5, \end{matrix}$$

которая опредѣляется дѣйствіемъ галоиднаго (іод-) алкила; при этомъ образуется галоидный натрій и эфиръ, который при омыленіи даетъ гомологи малоновой кислоты, напримѣръ:

$$C_2H_5|\underline{J + Na}|CH(COOC_2H_5)_2 = C_2H_5.CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaJ.$$

Если вмѣсто одного пая натрія дѣйствовать на 1 моль малоноваго эфира двумя паями, то замѣщаются два пая водорода. Въ при-

томъ въ метиленовой группѣ; дѣло въ томъ, что, если на образовавшееся двунатровое соединенie реагировать двумя молями iодюра, то оба натрiя замѣщаются радикалами, и послѣ омыленiя образуется опять гомологъ малоновой кислоты:

$$\begin{array}{ccc} CO_2C_2H_5 & & CO_2C_2H_5 \\ C\,Na_2 + 2J\,|\,C_2H_5 & = 2NaJ + & C(C_2H_5)_2. \\ CO_2C_2H_5 & & CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Можно такимъ же образомъ ввести двѣ различныя группы. Если, напримѣръ, однонатровое соединенie малоноваго эфира обработать сперва *iодистымъ метиломъ*, то образуется эфиръ метилмалоновой кислоты. Этотъ послѣднiй сновѣ даетъ натровое соединенie, которое при дѣйствiи *iодистаго этила* образуетъ эфиръ этилметилмалоновой кислоты.

Какъ выходитъ изъ этихъ примѣровъ, можно, такимъ образомъ, исходя изъ малоноваго эфира, приготовить большое число *двухосновныхъ кислотъ*. Если далѣе принять во вниманie, что всѣ эти кислоты содержатъ карбоксилы при одномъ углеродѣ и раздѣляютъ съ самой малоновой кислотой свойство, отщеплять CO_2 при нагрѣванiи выше точки плавленiя, тогда станетъ ясно, что синтезъ съ малоновымъ эфиромъ можетъ также служить для полученiя одноосновныхъ кислотъ. Напримѣръ, при нагрѣванiи метилэтилмалоновой кислоты получаютъ, съ отщепленiемъ CO_2, *метилэтилуксусную кислоту*, строенie которой одинаково съ дѣятельной валерьяновой кислотой (51):

$$\begin{array}{ccc} COOH & & COOH \\ CH_3.C.C_2H_5 & = & CH_3.C.C_2H_5 + CO_2. \\ CO_2H & & H \end{array}$$

Въ самомъ дѣлѣ ее удалось разложить на два дѣятельные компонента.

Слѣдовательно, синтезъ съ малоновымъ эфиромъ является однимъ изъ самыхъ плодотворныхъ методовъ приготовленiя сложныхъ кислотъ; мы еще познакомимся со многими примѣрами его приложенiя.

Практика синтеза съ малоновымъ эфиромъ. Въ этомъ случаѣ работаютъ почти всегда по одному и тому же рецепту: малоновый эфиръ смѣшиваютъ съ 10% растворомъ 1 эквив. *Na* - этилата въ абсолютномъ алкоголѣ. Къ этой смѣси прибавляютъ 1 моль iодюра и нагрѣваютъ на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ до тѣхъ поръ, пока жидкость не показываетъ больше щелочной реакцiи. Тогда отгоняютъ алкоголь и остатокъ обрабатываютъ водой; отъ этого *NaJ* растворяется, и замѣщенный малоновый эфиръ выдѣляется въ видѣ масла, такъ что его можно отдѣлить отъ остальной жидкости дѣлительной воронкой. Въ случаѣ надобности водный растворъ извлекается эфиромъ. Эфиръ и эфирный растворъ высушивается сплавленнымъ хлористымъ кальцiемъ, эфиръ отгоняется, и въ концѣ концовъ продуктъ очищается фракцiонированiемъ.

Если хотятъ ввести двѣ группы, то можно сразу прибавлять 2 эквив. *Na* - этилата и 2 моля галоиднаго соединенiя или, когда нужно ввести двѣ различныя группы, операцiю повторяютъ два раза одинъ за другимъ.

Недокись углерода. При медленной перегонкѣ малоноваго эфира надъ фосфорнымъ ангидридомъ, нагрѣтымъ до 300°, происходитъ слѣдующее разложенie:

$$CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = 2C_2H_4 + 2H_2O + C_3O_2.$$

Соединеніе C_3O_2 по этому способу полученія имѣетъ строеніе $C\begin{matrix}\diagup CO\\ \diagdown CO\end{matrix}$. Оно представляетъ собой газъ съ крайне удушливымъ запахомъ, можетъ сгущаться въ жидкость, кипящую $+7^0$. Съ водой мгновенно образуетъ опять малоновую кислоту. Поэтому недокись углерода можно разсматривать, какъ двойной ангидридъ малоновой кислоты. Настоящій ангидридъ малоновой кислоты $CH_2\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O$, аналогичный ангидридамъ гомологическихъ съ ней кислотъ, до сихъ поръ неизвѣстенъ.

Янтарная кислота, $COOH.CH_2.CH_2.COOH$.

167. Эта кислота кристаллизуется и плавится при 182°. Въ холодной водѣ трудно растворима (см. табл. **164**). Она находится въ янтарѣ, въ буромъ углѣ и многихъ растеніяхъ. Синтетически она получается слѣдующимъ образомъ:

1) Изъ бромистаго этилена, черезъ нитрилъ, $NC.CH_2.CH_2.CN$, который при омыленіи даетъ янтарную кислоту.

2) Изъ малоновой кислоты. Однонатровое соединеніе малоноваго эфира заставляютъ реагировать съ хлоруксусной кислотой, благодаря чему образуется эфиръ *этантрикарбоновой кислоты*:

$$(CO_2C_2H_5)_2.CH\boxed{Na+Cl.}CH_2.COOC_2H_5=$$

$$NaCl+(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CH_2.CO_2C_2H_5.$$

Полученная изъ этого эфира омыленіемъ этантрикарбоновая кислота отщепляетъ, выше точки плавленія, CO_2 и даетъ кислоту янтарную:

$$\begin{matrix}CH_2.COOH\\ |\\ \boxed{CO_2}H.CH.COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.COOH\\ |\\ CH_2.COOH\end{matrix} + CO_2.$$

Электросинтезъ двухосновныхъ и другихъ кислотъ.

168. Если соль кислаго эфира какой-либо двухосновной кислоты въ водномъ растворѣ подвергать электролизу, то металлъ-іонъ направляется къ катоду, кислотный іонъ къ аноду:

$$\overbrace{C_2H_5OOC.CH_2.COO}^{\text{аніонъ}} \qquad \overset{\text{катіонъ}}{K.}$$

Калійная соль этиловаго эфира малоновой кислоты

Однако этотъ аніонъ не проченъ; онъ распадается на CO_2 и $C_2H_5OOC.CH_2-$; два такихъ остатка соединяются, вслѣдствіе чего въ данномъ случаѣ образуется янтарный эфиръ:

$$C_2H_5OOC.CH_2-CH_2.COOC_2H_5.$$

диэтиловый эфиръ янтарной кислоты

Этимъ путемъ удается синтетически получать высшія двухосновныя кислоты изъ низшихъ.

Для этого необходимо брать очень малый анодъ, чтобы достичь *большой плотности тока*; (подъ плотностью тока разумѣется количество тока, приходящееся на единицу поверхности электрода). Такъ какъ концентрація аніоновъ, которые разряжаются на анодѣ, эквивалентна силѣ тока (числу амперовъ), то большая плотность тока должна, очевидно, обусловливать наличность большого количества разряжающихся на анодѣ аніоновъ, которые поэтому легко могутъ вступать въ реакцію другъ съ другомъ.

Этотъ синтезъ двухосновныхъ кислотъ является расширеніемъ электросинтеза, произведеннаго Кольбе полустолѣтіе тому назадъ. Именно, онъ наблюдалъ, что растворъ уксуснокислаго калія при электролизѣ даетъ этанъ:

$$\begin{matrix} CH_3|CO_2|K \\ CH_3|CO_2|K \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}.$$

аніонъ катіонъ.

Кромѣ этого распространенія электросинтеза Кольбе можно указать много другихъ, изъ которыхъ заслуживаетъ упоминаніе еще слѣдующія: если подвергать электролизу растворъ, содержащій въ себѣ соль одноосновной жирной кислоты и эфиро-соль, то на анодѣ образуется эфиръ одноосновной кислоты:

$$CH_3\ CO_2\ K + K\ |\ O_2C.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 \longrightarrow CH_3.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5.$$

уксуснокисл. *K*. *K*-соль янтарнаго эфира этилов. эф. масляной к.

Образованіе ангидридовъ двухосновныхъ кислотъ.

169. Щавелевая и малоновая кислоты неспособны образовать ангидриды (см., впрочемъ, **166**), янтарная $C_4H_6O_4$ и глутаровая кислота $C_5H_8O_4$ легко даютъ ихъ.

Образованіе ангидрида состоитъ въ отщепленіи одного моля воды изъ одного моля двухосновной кислоты, какъ это доказываетъ опредѣленіе молекулярнаго вѣса ангидрида:

$$\begin{matrix} CH_2-COO|H \\ | \\ CH_2-CO|OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

ангидридъ янтарной к.

$$CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CO|OH \\ CH_2-COO|H \end{matrix} = CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!>O + H_2O.$$

ангидридъ глутаровой к.

Растворяясь въ водѣ, эти ангидриды довольно быстро превращаются въ двухосновныя кислоты.

Для янтарной кислоты кромѣ того извѣстенъ еще *сукцинимидъ* $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!>NH$, въ которомъ также оказывается замкнутая цѣпь съ 4 углеродами. Онъ получается быстрой перегонкой янтарнокислаго

аммонія. Слѣдовательно, углеродные атомы, стоящіе на концахъ цѣпи, особенно легко вступаютъ между собой въ реакцію, если цѣпь состоитъ изъ четырехъ или пяти углеродовъ; у короткихъ цѣпей взаимодѣйствіе совершается труднѣе или совсѣмъ уже не происходитъ. Аналогичныя явленія мы уже встрѣчали (**165**) при отщепленіи воды у ω-ω'-гликолей и при отщепленіи аммiака (**161**) у ω-ω'-диаминовъ. Вообще эта реакція весьма легко наступаетъ въ цѣпяхъ изъ 4 или 5 углеродовъ, и не имѣетъ мѣста или же даетъ весьма нестойкія соединенія, если цѣпь короче. Позднѣе мы найдемъ еще больше примѣровъ въ этомъ родѣ. Удовлетворительное объясненіе такого замѣчательнаго явленія мы находимъ, допустивши, что оно обусловливается направленіемъ валентностей въ пространствѣ.

Рис. 34. Рис. 35.

Въ **53** мы исходили изъ того, что четыре единицы сродства углерода направлены по угламъ правильнаго тетраэдра, въ центрѣ котораго помѣщается углеродный атомъ. Если два атома *C* сцѣпляются другъ съ другомъ, то это представляютъ себѣ такимъ образомъ, что

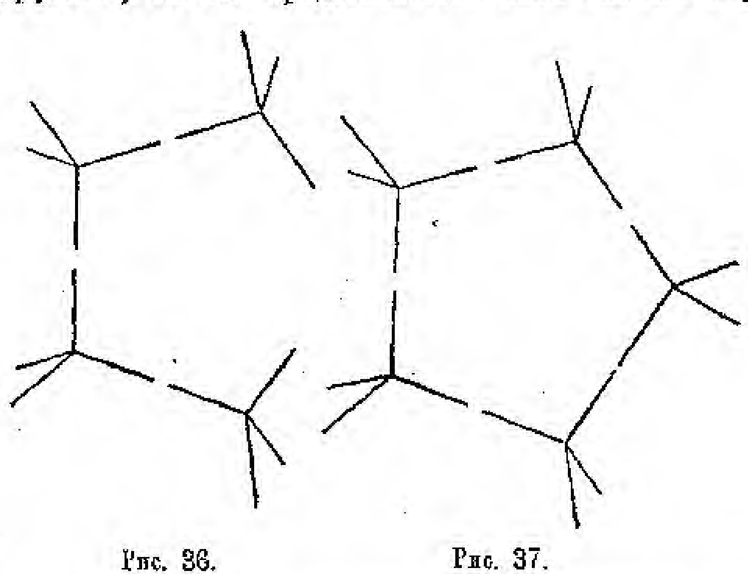


Рис. 36. Рис. 37.

одна значность одного атома въ своемъ продолженіи совпадаетъ съ значностью другого атома (см. рис. 34). Если имѣется цѣпь изъ трехъ и болѣе *C*-атомовъ, то ихъ положеніе и направленіе ихъ значностей въ пространствѣ изображается рис. 35, 36 и 37.

Изъ рис. 35 и 36 видно, что конечныя значности нормальной

цѣпи изъ 4 углеродовъ (рис. 36) приближаются другъ къ другу и что въ цѣпи съ 5 C-атомами (рис. 37) это происходитъ въ еще болѣе сильной степени. Благодаря этому атомы, связанные съ конечными звеньями цѣпи, находятъ возможность вступать въ реакцію другъ съ другомъ.

Извѣстны нѣкоторыя соединенія, напримѣръ, окись этилена CH_2-CH_2 с замкнутой цѣпью, которыя содержатъ только два угле-

$$\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{CH_2-CH_2}$$

родныхъ атома. Рис. 34 доказываетъ, что въ такомъ случаѣ направленіе единицъ сродства должно сильно смѣщаться изъ своего первоначальнаго положенія для того, чтобы происходило замыканіе цѣпи. Опытъ учитъ, что такія тѣла очень непостоянны, т.-е., ихъ замкнутая цѣпь весьма легко обратно расщепляется, какъ это слѣдуетъ ожидать по теоріи напряженія Байера (**125**).

Омыленіе эфировъ двухосновныхъ кислотъ.

Опытъ показалъ, что омыленіе происходитъ постепенно, т.-е., что сначала образуется соль эфиро-кислоты, а она послѣ этого подвергается дальнѣйшему омыленію. Особенно ясно это у малоноваго эфира, при чемъ двѣ стадіи омыленія слѣдующія:

$$\text{I. } CH_2{<}{CO_2C_2H_5 \atop CO_2C_2H_5} + NaOH = \underset{\text{соль кисл. эфира.}}{CH_2{<}{CO_2Na \atop CO_2C_2H_5}} + C_2H_5OH,$$

$$\text{II. } CH_2{<}{CO_2Na \atop CO_2C_2H_5} + NaOH = CH_2{<}{CO_2Na \atop CO_2Na} + C_2H_5OH.$$

Реакція I и II здѣсь по тому отдѣлены такъ рѣзко, что I приблизительно въ сто разъ скорѣе протекаетъ, нежели II. Поэтому, если прибавить къ одному молю малоноваго эфира 1 моль $NaOH$ (въ разведенномъ водномъ растворѣ), то очень быстро образуется эфиросоль, тогда какъ реакція II не обнаруживается. Этого не бываетъ у другихъ эфировъ, потому что у нихъ разница скоростей между I и II не такъ велика. Если, напр., 1 моль $NaOH$ прибавить къ 1 молю янтарнаго эфира, то получается главнымъ образомъ эфиро-соль, но вмѣстѣ съ тѣмъ и немного янтарнокислаго натрія, причемъ небольшая часть эфира, понятно, остается неомыленной.

Ненасыщенныя двухосновныя кислоты.

170. Наиболѣе важныя кислоты этой группы, *малеиновая* и *фумаровая*, обѣ имѣютъ формулу $C_4H_4O_4$. Онѣ были предметомъ многочисленныхъ изслѣдованій; въ концѣ-концовъ, на основѣ стереохимическихъ воззрѣній, удалось дать удовлетворительное объясненіе ихъ изомеріи.

Фумаровая кислота находится во многихъ растеніяхъ; напротивъ того, малеиновая кислота не была найдена, какъ природный продуктъ.

Фумаровая кислота при обыкновенномъ давленіи не имѣетъ точки плавленія, но возгоняется при 200° и въ водѣ трудно растворима; малеиновая кислота плавится при 130° и въ водѣ весьма легко растворима.

Обѣ кислоты могутъ быть получены нагрѣваніемъ яблочной кислоты $COOH.CHOH.CH_2.COOH$, при чемъ, смотря по способу нагрѣванія, получается та или другая кислота. Если температуру очень долго держать 140°—150°, то образуется, главнымъ образомъ, фумаровая кислота; напротивъ того, если температуру повышать быстро и энергично, то кромѣ воды перегоняется ангидридъ малеиновой кислоты, который, присоединяя воду, легко можетъ превращаться въ кислоту. Отсюда вытекаетъ для обѣихъ кислотъ одна и та же структура:

$$COOH.CH.CH.COOH = COOH.CH{=}CH.COOH.$$
$$\boxed{OH\ \ H}$$

Такое строеніе находитъ подтвержденіе въ томъ, что обѣ кислоты при обработкѣ амальгамой натрія и водой даютъ янтарную кислоту, а, присоединяя HBr, даютъ монобромянтарную к. и, при нагрѣваніи съ водой до высокой температуры, — опять яблочную кислоту.

Итакъ, обѣимъ кислотамъ принадлежитъ одинаковое строеніе $COOH.CH = = CH.COOH$. Подобный случай изомеріи имѣется, какъ мы видѣли, у кротоновой кислоты (**143**).

Теперь посмотримъ, какъ можетъ разъяснить эти отношенія стереохимія.

Рис. 38.

Рис. 39.

На основаніи **169** мы представляемъ себѣ простую связь двухъ C-атомовъ такъ, какъ изображено на рис. 38.

Если начертить полный тетраэдръ, то простая связь иллюстрируется рис. 39. Если затѣмъ допустить, что тетраэдры свободно вращаются вокругъ общей соединительной линіи, то нельзя ожидать изомеріи въ зависимости отъ различнаго относительнаго положенія обоихъ тетраэдровъ; въ самомъ дѣлѣ, такая изомерія не была констатирована у соединеній $C(abc)$. $C(def)$.

При двойной связи вступаютъ во взаимодѣйствіе 4 единицы сродства, вслѣдствіе чего получаются рис. 40 или 41 и 42. Въ такомъ случаѣ уже невозможно больше свободное вращеніе тетраэдровъ относительно другъ друга.

Легко понять, что въ распредѣленіи группъ a и b возможно различіе, такъ какъ на рис. 41 одноименныя группы лежатъ другъ надъ другомъ, а на рис. 42 иначе.

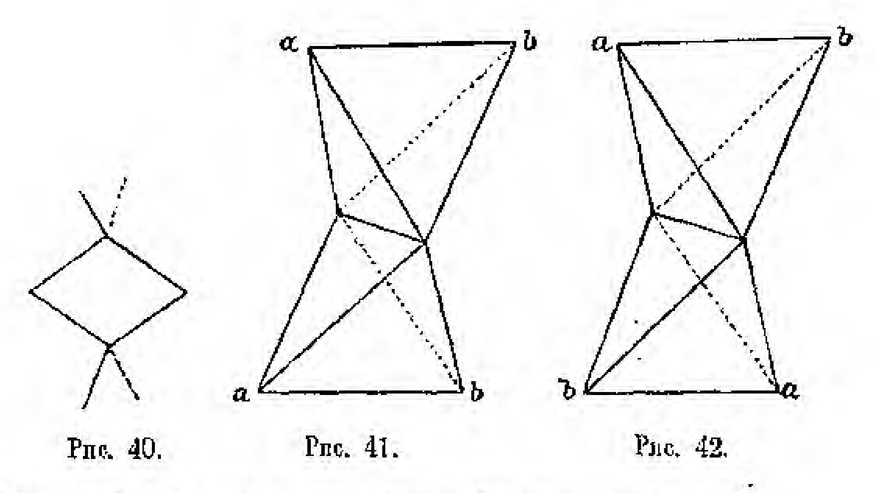


Рис. 40. Рис. 41. Рис. 42.

Это удобнѣе иллюстрировать слѣдующими схемами:

$$\begin{array}{c} a - C - b \\ \| \\ a - C - b \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} a - C - b \\ \| \\ b - C - a \end{array}$$

Соотвѣтственно этому, двѣ кротоновыя кислоты представляются формулами:

$$\underset{\text{trans}}{\begin{array}{c} CH_3.C.H \\ \| \\ H.C.CO_2H \end{array}} \quad \text{и} \quad \underset{\text{cis}}{\begin{array}{c} H.C.CH_3 \\ \| \\ H.C.CO_2H, \end{array}}$$

а фумаровая и малеиновая кислоты:

$$\underset{\text{trans}}{\begin{array}{c} COOH - CH \\ \| \\ HC - COOH \end{array}} \quad \text{и II} \quad \underset{\text{cis}}{\begin{array}{c} HC - COOH \\ \| \\ HC - COOH \end{array}}.$$

Теперь является вопросъ, какая изъ двухъ формулъ I и II принадлежитъ одной и какая другой кислотѣ?

Малеиновая кислота способна образовать ангидридъ, фумаровая нѣтъ. При разсмотрѣніи двухъ схемъ видно, что въ II карбоксильныя группы стоятъ близко другъ къ другу, тогда какъ въ I онѣ удалены, насколько только это возможно. Поэтому лишь у кислоты съ формулой cis карбоксильныя группы могутъ вступать въ реакцію другъ съ другомъ:

$$\begin{array}{c} HC - COO|H \\ \| \\ HC - CO|OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HC - CO \\ \| \\ HC - CO \end{array}\!\!>O.$$

Отсюда можно было заключить, что *фумаровая кислота должна выражаться формулой I, малеиновая—II.* Но при этомъ спрашивается, согласуется ли это представленіе съ прочими свойствами кислотъ; какъ будетъ сейчасъ показано, оно дѣйствительно согласуется.

Бромъ присоединяется фумаровой и малеиновой кислотами, но образующіеся дибромпродукты неодинаковы; фумаровая кислота даетъ трудно растворимую *диброминтарную кислоту*, малеиновая — гораздо легче растворимую *изодиброминтарную к.* Что здѣсь должны получаться различныя кислоты, это вытекаетъ изъ разсмотрѣнія рис. 43—46. Рисунки для ди- и изо-ди-броминтарной (рис. 44 и 46) никакимъ вра-

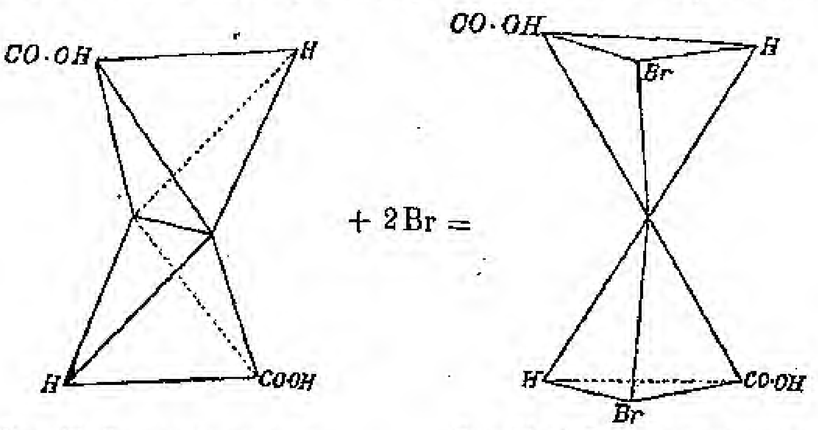


Рис. 43. Фумаровая кислота. Рис. 44. Диброминтарная кислота.

щеніемъ нельзя совмѣстить; еще яснѣе это замѣтно при сравненіи рис. 46 и 47; послѣдній полученъ изъ рис. 44 вращеніемъ верхняго тетраэдра вокругъ (вертикальной) оси фигуры, если нижній тетраэдръ остается въ своемъ прежнемъ положеніи. Такимъ образомъ, на основаніи **53**, эти схемы изображаютъ изомеры. Понятно, еще легче видѣть это на моделяхъ (прим. къ **52**). На рис. 44—49 можно замѣтить

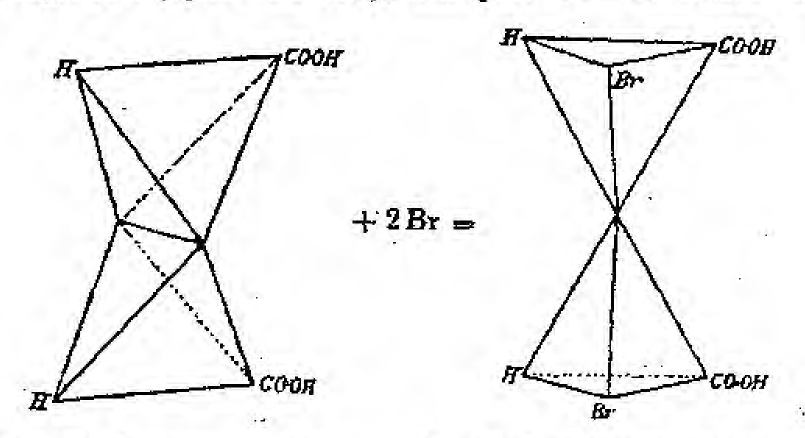


Рис. 45. Малеиновая кислота. Рис. 46. Изодиброминтарная кислота.

различіе также въ томъ, что въ изо-кислотѣ существуетъ послѣдовательность *H*, *Br* и *COOH* слѣва направо у обоихъ углеродовъ, а въ другой кислотѣ (рис. 47) у нижняго углерода также слѣва направо, но у верхняго — справа налѣво. Если у димброминтарной кислоты (рис. 44) отнять 1 моль *HBr*, то образуется кислота съ формулой *COOH.CH:CBr.COOH* (рис. 48), которая легко переходитъ въ

ангидридъ и потому должна быть разсматриваема, какъ *броммалеиновая к.*

Если отъ изодиброминтарной кислоты (рис. 49) [1]) отнять *HBr*, то она переходитъ въ кислоту, которая неспособна образовать соотвѣтствующаго ей ангидрида, но, отщепляя воду, переходитъ въ ангидридъ броммалеиновой кислоты, равно какъ и фумаровая кислота, если ее заставить отдать моль воды, даетъ малеиновый ангидридъ (см. ниже). Поэтому она представляетъ собой бромфумаровую кислоту (рис. 50).

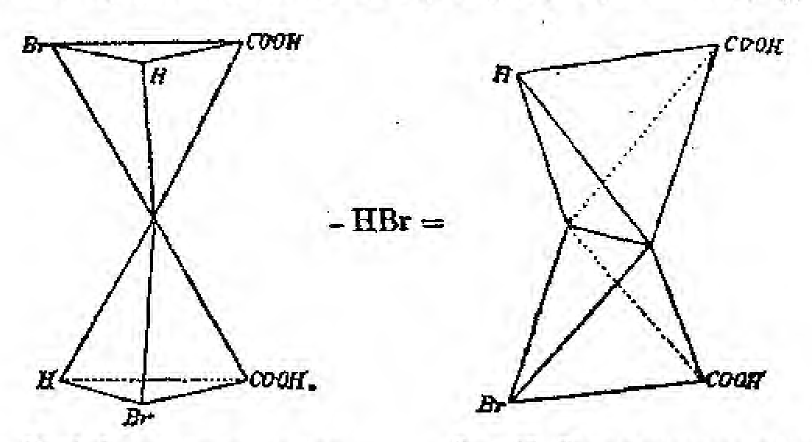


Рис. 47. Диброминтарная кислота. Рис. 48. Броммалеиновая кислота.

Итакъ, оказывается, что принятая пространственная структура обѣихъ кислотъ, дѣйствительно, можетъ дать объясненіе ихъ химическимъ свойствамъ. Въ **198** мы найдемъ подтвержденіе этому еще на другомъ примѣрѣ.

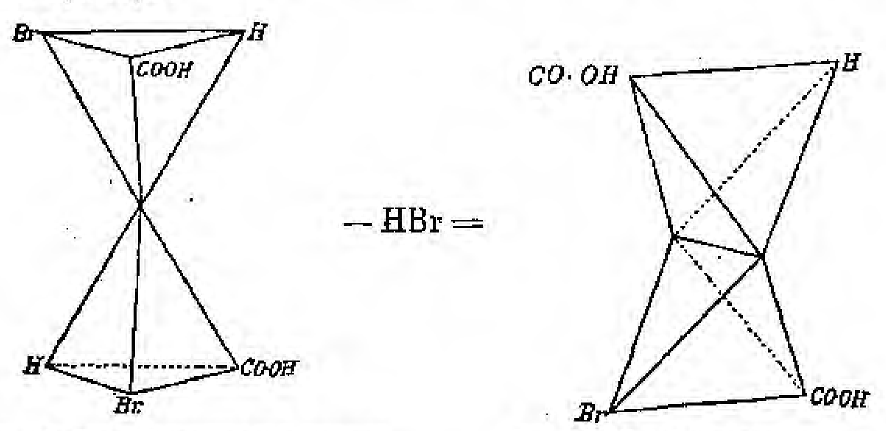


Рис. 49. Изодиброминтарная кислота. Рис. 50. Бромфумаровая кислота.

Малеиновая кислота можетъ быть переведена въ фумаровую различнымъ образомъ. Такъ, напримѣръ, если нагрѣвать малеиновую кислоту нѣкоторое время выше ея точки плавленія; если при обыкновенной температурѣ ее держать въ соприкосновеніи съ концентриро-

[1]) Получена изъ фиг. 46 такимъ же точно образомъ, какъ фиг. 47 изъ 44.

ванной галоидоводородной кислотой; если концентрированный растворъ малеиновой кислоты съ небольшимъ количествомъ бромной воды выставить на солнечный свѣтъ, тогда какъ въ темнотѣ это превращеніе совершается гораздо медленнѣе. Этиловый эфиръ малеиновой кислоты отъ слѣдовъ іода превращается въ эфиръ фумаровой кислоты, значитъ, изъ двухъ этихъ кислотъ первая является лабильной модификаціей, послѣдняя - стабильной. Обратно, фумаровая кислота при дестилляціи переходитъ въ ангидридъ малеиновой. Пока еще не удалось понять процессы, лежащіе въ основѣ этихъ превращеній.

Въ послѣднемъ случаѣ или при превращеніи малеиновой кислоты въ фумаровую однимъ нагрѣваніемъ можно допустить, что у одного изъ двухъ углеродовъ связанныхъ двойной связью, совершается обмѣнъ мѣста между водородомъ и карбоксиломъ:

$$\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ COOH-C-H \end{matrix}$$

Ацетилендикарбоновая к., $COOH.C \vdots C.COOH$.

171. Изъ двухосновныхъ кислотъ съ тройной связью въ молекулѣ ацетилендикарбоновая кислота является простѣйшимъ представителемъ; ея структура вытекаетъ изъ способа образованія: дибромянтарная кислота $COOH.CHBr.CHBr.COOH$ обрабатывается алкогольнымъ ѣдкимъ кали. Серебряная соль ея отдаетъ 2 моля CO_2 и переходитъ въ ацетиленистое серебро:

$$|\overline{CO_2}|Ag.C \vdots C.|\overline{CO_2}|Ag = 2CO_2 + AgC \vdots CAg.$$

Константа сродства у ненасыщенныхъ кислотъ.

172. Аналогично ненасыщеннымъ одноосновнымъ кислотамъ (**141**) константа сродства у ненасыщенныхъ двухосновныхъ кислотъ больше, чѣмъ у соотвѣтствующихъ насыщенныхъ. Для янтарной кислоты $K = 0.00655$, для фумаровой — 0.093, а для малеиновой — 1.17. Отсюда видно, какъ сильно вліяетъ разстояніе карбоксиловъ другъ отъ друга на силу этихъ кислотъ. Наконецъ, ацетилендикарбоновую к. по ея силѣ можно сравнивать съ сѣрной кислотой. Значитъ, двойная и особенно тройная связь усиливаетъ кислотный характеръ.

У двухосновныхъ кислотъ іонизація происходитъ постепенно; сперва кислота H_2A расщепляется на $H^{\cdot}+HA'$, и лишь при дальнѣйшемъ разжиженіи наступаетъ дальнѣйшая іонизація HA' на $H^{\cdot}+A''$. При этомъ оказываются поразительныя различія; между тѣмъ, какъ у нѣкоторыхъ кислотъ вторичная іонизація только что начинается тогда, когда первая стадія почти закончена, у другихъ кислотъ это происходитъ уже тогда, когда іонизація перваго водороднаго атома едва достигла 50%. Оказалось, что это обстоятельство находится въ связи съ разстояніемъ карбоксиловъ другъ отъ друга, и при томъ такимъ образомъ, что первый водородный атомъ іонизируетъ тѣмъ сильнѣе, тогда какъ второй тѣмъ слабѣе, чѣмъ ближе другъ къ другу стоятъ карбоксильныя группы, и наоборотъ.

Нетрудно найти объясненіе этому, если допустить, что электрическій зарядъ находится локализированнымъ на карбоксилѣ. Одна изъ этихъ группъ особенно благопріятствуетъ іонизація у другой, совершенно такъ же, какъ всякая отрицательная группа дѣлала бы это, и при томъ тѣмъ болѣе, чѣмъ ближе онѣ стоятъ другъ къ другу (178, 183). Однако, если іонизированъ первый водородный атомъ, то остатокъ HA' будетъ гораздо труднѣе отщеплять

водородъ, потому что отрицательный зарядъ этой группы своимъ притяженіемъ удерживаетъ положительный водородъ-іонъ и, понятно, тѣмъ сильнѣе, чѣмъ ближе отрицательный зарядъ находится къ водородному атому. Напротивъ того, если разстояніе отъ H и зарядъ HA' больше, то сопротивленіе, противодѣйствующее вторичной іонизаціи, оказывается меньше, и поэтому іонизація будетъ происходить легче.

173. Двухосновныя кислоты съ нѣсколькими тройными связями въ молекулѣ были получены Байеромъ изъ ацетилендикарбоновой кислоты. Кислая калійная соль ацетилендикарбоновой кислоты при нагрѣваніи съ водой легко переходитъ, отщепляя CO_2, въ пропіоловокислый калій (145):

$$KO_2C.C \vdots C.CO_2H = CO_2 + KO_2C.C \vdots CH.$$

Если мѣдное производное этой соли $KO_2C.C \vdots Cu$ обработать красной кровяной солью, то получается CuO, и оба остатка кислоты соединяются, образуя $KO_2C.C \vdots C—C \vdots C.CO_2K$, *диацетилендикарбоновую кислоту.* Кислая соль этой кислоты опять легко отщепляетъ CO_2, и мѣдное соединеніе полученной одноосновной кислоты при обработкѣ красной кровяной солью снова даетъ CuO *и тетраацетилендикарбоновую кислоту*:

$$2KO_2C.C \vdots C.C \vdots Cu \longrightarrow KO_2C.C \vdots C.C \vdots C.C \vdots C.C \vdots C.CO_2K.$$

Эти соединенія весьма неустойчивы; они разлагаются, напримѣръ, подъ вліяніемъ свѣта.

Многоосновныя кислоты.

174. Кислоты съ тремя карбоксилами при одномъ углеродѣ неизвѣстны; но извѣстны ихъ эфиры. Тріэтиловый эфиръ метантрикарбоновой кислоты, напримѣръ, получается дѣйствіемъ хлороугольнаго эфира на натрій-малоновый эфиръ:

$$C_2H_5O_2C.\boxed{Cl + Na}CH(CO_2C_2H_5)_2 = C_2H_5O_2C.CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaCl.$$

При омыленіи этого эфира одновременно отщепляется CO_2; значитъ, вмѣсто ожидаемой трехосновной кислоты, получается малоновая кислота. Здѣсь мы снова встрѣчаемъ то явленіе, что *нѣсколько отрицательныхъ группъ не могутъ оставаться связанными съ однимъ углеродомъ*; для карбоксила *два* составляетъ maximum, возможный при одномъ углеродѣ.

Изъ кислотъ высшей основности здѣсь можно привести лишь нѣкоторыя, синтезъ которыхъ можетъ служить образцомъ того, какъ вообще получаются такія соединенія.

Трехосновныя кислоты.

175. Какъ примѣръ, можно привести *пропантрикарбоновую кислоту ω-α-ω'* (трикарбаллиловую кислоту). Эта кислота получается:

1) Изъ трибромгидрина, дѣйствіемъ KCN и омыленіемъ полученнаго тріціангидрина:

$$\underset{Br}{CH_2}.\underset{Br}{CH}.\underset{Br}{CH_2} \longrightarrow \underset{CN}{CH_2}.\underset{CN}{CH}.\underset{CN}{CH_2} \longrightarrow \underset{COOH}{CH_2}—\underset{COOH}{CH}—\underset{COOH}{CH_2}.$$

2) Своеобразный синтезъ многоосновныхъ кислотъ состоитъ въ присоединеніи натріймалоноваго эфира къ эфирамъ ненасыщенныхъ кислотъ, напримѣръ, къ фумаровому эфиру:

$$\begin{matrix} Na \\ | \\ HC(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH.COOC_2H_5 \\ \| \\ CH.COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} Na.CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH(CO_2C_2H_5)_2. \end{matrix}$$

Здѣсь также трикарбаллиловая кислота получается послѣ омыленія и отщепленія CO_2.

Аконитовая кислота представляетъ примѣръ *ненасыщенной трехосновной кислоты*. Она получается при нагрѣваніи лимонной кислоты (198) путемъ отщепленія воды. Аконитовая кислота имѣетъ структуру, потому что при возстановленіи она переходитъ въ трикарбаллиловую кислоту.

$$\begin{array}{ccc} CH = & C & - CH_2 \\ | & | & | \\ CO_2H & CO_2H & CO_2H \end{array}$$

Четырехосновныя кислоты.

176. Мы уже ознакомились съ многими примѣрами полученія четырехосновныхъ кислотъ въ различныхъ вышеприведенныхъ синтезахъ съ малоновымъ эфиромъ, при которыхъ эти кислоты часто являются, какъ промежуточные продукты; эти послѣдніе въ дальнѣйшемъ, отщепляя одну или двѣ молекулы CO_2, переходили въ трех-или двухосновныя кислоты. Однако, при этомъ образуются всегда кислоты съ двумя карбоксилами при одномъ и томъ же углеродѣ. *Бутантетракарбоновая кислота* ω-α-β-ω', въ которой каждый углеродъ связанъ съ однимъ только карбоксиломъ, можетъ быть добыта изъ шестиосновной, *бутангексакарбоновой кислоты*, ω-α_2-β_2-ω', путемъ двукратнаго отщепленія CO_2. Послѣдняя кислота сама образуется дѣйствіемъ іода на натріевое соединеніе *этантрикарбоноваго эфира*:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccccc} (C_2H_5O_2C)_2.C & Na & Na & C(CO_2C_2H_5)_2 \\ | & & + & | \\ C_2H_5O_2C.CH_2 & & J_2 & CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ C(CO_2C_2H_5)_2 \\ | \\ C(CO_2C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array} \longrightarrow$$

$$\text{II.}\longrightarrow \begin{array}{ccccc} CH_2 & — & C & — & C & — & CH_2 \\ | & & / \ \backslash & & / \ \backslash & & | \\ CO_2H & CO_2H & CO_2H & CO_2H & CO_2H & & CO_2H \end{array} \longrightarrow$$

бутангексакарбоновая кислота ω-α_2-β_2-ω'

$$\longrightarrow \begin{array}{cccc} CH_2 — & CH — & CH — & CH_2 \\ | & | & | & | \\ CO_2H & CO_2H & CO_2H & CO_2H \end{array}$$

ω-α-β-ω'-бутантетракарбоновая кислота.

Кислоты высшей основности.

177. Изъ послѣдняго примѣра понятно, какъ можно получать кислоты съ еще высшей основностью. Вообще, въ эфирахъ можно замѣщать натріемъ тотъ водородъ, который находится при углеродѣ, связанномъ съ двумя карбэтоксильными группами. Если на такое Na-производное дѣйствовать галоидозамѣщеннымъ эфиромъ многоосновныхъ кислотъ, или же обработать его іодомъ (при чемъ двѣ молекулы сцѣпляются), то можно получать многочисленныя высокоосновныя насыщенныя кислоты. Такимъ путемъ удалось приготовить даже четырнадцатиосновную кислоту въ формѣ ея эфира.

Замѣщенныя галоидопроизводныя кислотъ.

178. Галоидныя производныя кислотъ могутъ получаться прямо дѣйствіемъ хлора или брома на насыщенныя кислоты. Однако эта реакція протекаетъ не гладко; напротивъ того, очень легко перейти къ монобромзамѣщенной кислотѣ, если бромировать не кислоту, а ея бромангидридъ. Эта операція производится такимъ образомъ, что къ кислотѣ прибавляютъ фосфора и брома; образовавшійся PBr_3 обусловливаетъ сначала образованіе бромангидрида $R.COBr$, который далѣе реагируетъ съ избыткомъ галоида.

Впрочемъ, нѣкоторыя кислоты, напримѣръ, триметилуксусную $(CH_3)_3.C.COOH$ и тетраметилянтарную $\begin{matrix}(CH_3)_2.C.COOH\\ |\\ (CH_3)_2.C.COOH\end{matrix}$ нельзя бромировать такимъ путемъ. Въ нихъ нѣтъ водорода при α-углеродѣ (т. е. углеродѣ, непосредственно связанномъ съ карбоксиломъ). Вообще, такъ бромировать можно только тѣ кислоты, которыя еще содержатъ водородъ при указанномъ углеродѣ, и образующіяся кислоты являются α-бромзамѣщенными кислотами; доказательство въ пользу этого можно привести, переводя ихъ въ оксикислоты, конституція которыхъ, какъ α-соединеній, устанавливается инымъ путемъ (182).

Дальнѣйшіе методы полученія галоидопроизводныхъ кислотъ: присоединеніе галоидоводорода или галоида къ ненасыщеннымъ кислотамъ и дѣйствіе PGd_3 на оксикислоты. Іодопроизводныя кислоты иногда выгодно получать изъ хлоропроизводныхъ, нагрѣваніемъ съ KJ. Благодаря введенію галоида, кислота, какъ показываетъ константа диссоціаціи, становится сильнѣе:

Названіе.	Формула.	K
Уксусная кислота . . .	CH_3CO_2H	0.0018
Монохлоруксусная к. . .	$CH_2Cl.CO_2H$	0.155
Монобромуксусная к. . .	$CH_2Br.CO_2H$	0.138
Моноіодуксусная к. . .	$CH_2J.CO_2H$	0.075
Дихлоруксусная к. . . .	$CH.Cl_2.CO_2H$	5.14
Трихлоруксусная к. . .	$CCl_3.CO_2H$	121
Пропіоновая к.	$CH_3.CH_2.CO_2H$	0.00134
β-Іодпропіоновая к. . . .	$CH_2J.CH_2.CO_2H$	0.0090

Изъ этой краткой таблицы видно, что усиливающее дѣйствіе галоидовъ падаетъ отъ Cl къ Br и J, и что, благодаря введенію нѣсколькихъ атомовъ Cl, кислотный характеръ значительно повышается; далѣе, что положеніе галоида также оказываетъ вліяніе: между тѣмъ какъ іодуксусная кислота, въ которой іодъ находится въ α-положеніи имѣетъ въ 32 раза бо̀льшую константу, чѣмъ уксусная кислота, константа β-іодпропіоновой кислоты только въ 7 разъ больше, чѣмъ у пропіоновой.

Обратно, карбоксильная группа, съ своей стороны, оказываетъ вліяніе на атомы галоидовъ, такъ какъ *химическое отношеніе моногалоидныхъ кислотъ по существу зависитъ отъ положенія галоида относительно карбоксильной группы.*

α-галоидокислоты при кипяченіи съ щелочами нацѣло переходятъ въ α-оксикислоты, обмѣнивая галоидъ на гидроксилъ.

β-галоидокислоты при тѣхъ же условіяхъ отщепляютъ галоидоводородъ и даютъ ненасыщенныя кислоты.

Весьма своеобразно отношеніе β-галоидокислотъ къ углекислому натрію. Если ихъ нагрѣвать съ Na_2CO_3 въ водномъ растворѣ, то отщепляется не только галоидводородъ, но одновременно и CO_2, вслѣдствіе чего образуется непредѣльный углеводородъ; напримѣръ:

$$CH_3.CH.CH(CH_3)|CO_2\,Na| = CH_3.CH:CH.CH_3 + NaBr + CO_2.$$
$$|Br$$

Na-соль α-метил-β-броммасляной кислоты. — бутиленъ

Наконецъ, γ-галоидокислоты отщепляютъ легко HGd при кипяченіи съ водой и углекислой щелочью, при чемъ образуется особый родъ соединеній, *лактоны* (**188**):

$$CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO = CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO + HBr.$$
$$|Br \qquad H|O \qquad\qquad |\text{———————}O$$

Хлоруксусныя кислоты.

179. *Монохлоруксусная кислота*, $ClH_2C.CO_2H$, получается дѣйствіемъ хлора на уксусную кислоту въ присутствіи какого-нибудь переносчика хлора; въ качествѣ такого удобно брать здѣсь сѣру. Она образуетъ бездвѣтные кристаллы. Точка плавленія 63°. *Ди-* и *трихлоруксусныя кислоты* $Cl_2HC.COOH$ и $Cl_3C.COOH$ лучше готовить изъ хлораля. Трихлоруксусная кислота мало постоянна и уже при кипяченіи съ водой распадается на углекислоту и хлороформъ:

$$CCl_3.COOH = CCl_3H + CO_2.$$

Это является новымъ примѣромъ, доказывающимъ, что соединеніе, вслѣдствіе накопленія отрицательныхъ элементовъ или группъ при одномъ углеродѣ, становится непрочнымъ.

β-Іодпропіоновая кислота.

180. Эта кислота имѣетъ нѣкоторую важность для синтетическихъ цѣлей. Она представляетъ блестящія, какъ стекло, кристаллическія пластинки, малорастворима въ водѣ и плавится при 82°. Получаютъ ее присоединеніемъ іодистаго водорода къ акриловой кислотѣ:

$$CH_2:CH.COOH + JH = CH_2J.CH_2.COOH.$$

Вообще, присоединеніе галоидоводорода къ двойной связи между углеродами α и β (которую обозначаютъ $\Delta^{\alpha\beta}$) происходитъ такимъ образомъ, что галоидъ отходитъ къ β-углероду. Строеніе β-іодпропіоновой кислоты доказывается переходомъ ея въ янтарную кислоту по слѣдующей схемѣ:

$$CN|K + J|CH_2.CH_2.COOH \longrightarrow NC.CH_2.CH_2.COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOOC.CH_2.CH_2.COOH.$$

Кислоты съ нѣсколькими галоидными атомами въ молекулѣ.

181. Здѣсь можно ожидать различныхъ изомеровъ, смотря по положенію *Gd*-овъ въ молекулѣ. При присоединеніи галоида къ ненасыщенной кислотѣ атомы галоида, понятно, идутъ къ сосѣднимъ атомамъ углерода.

Результатъ отщепленія галоидоводорода у такихъ кислотъ является интереснымъ примѣромъ того, насколько удобны стереохимическія воззрѣнія для объясненія различій, которыя нельзя толковать обыкновенными структурными формулами. Такъ, у ненасыщенныхъ кислотъ находятъ, что дибромидъ одной модификаціи очень легко даетъ (отщепляя $2HBr$) кислоту съ тройной связью, тогда какъ дибромидъ другой модификаціи не даетъ ея или же только крайне трудно. Такой случай, напримѣръ, имѣется у эруковой и брассидиновой кислотъ (144), для которыхъ структура установлена по способу, указанному въ 145: $C_8H_{17}CH : CH.C_{11}H_{22}.COOH$. Путемъ присоединенія Br_2 и отщепленія $2HBr$ съ помощью алкогольнаго кали при температурѣ 150—170° диброморуковая кислота всецѣло переходитъ въ *бегеноловую кислоту* $C_8H_{17}.C : C.C_{11}H_{22}.COOH$, тогда какъ диброморбрассидиновая кислота при той же самой обработкѣ отщепляетъ только 1 моль HBr и даетъ, такимъ образомъ, монобромэруковую кислоту. Если эруковой кислотѣ присвоить формулу trans, а брассидиновой формулу cis, то эта разница сейчасъ же объясняется, какъ видно изъ черт. 51—56; такъ какъ только дибромидъ эруковой кислоты вращеніемъ углеродовъ относительно другъ друга (170) можетъ занять такое положеніе, что *оба Br* стоятъ подъ двумя *H*, вслѣдствіе чего возможно отщепленіе $2HBr$, тогда какъ у дибромбрассидиновой только одинъ *H* и одинъ *Br* могутъ прійти въ соотвѣтственное положеніе.

Оксикислоты или спирто-кислоты.

I. Одноосновныя оксикислоты жирнаго ряда.

182. Способы образованія этихъ кислотъ въ общемъ даны, разъ извѣстны методы введенія карбоксильной и гидроксильной группъ. Такимъ образомъ, ихъ можно получать:

1) окисленіемъ многозначныхъ алкоголей; окисленіе пропиленгликоля, напримѣръ, даетъ молочную кислоту:

$$\underset{\text{пропиленгликоль}}{CH_3.CHOH.CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{молочная кислота}}{CH_3.CHOH.COOH}.$$

2) Обмѣномъ галоида въ галоидозамѣщенныхъ кислотахъ на гидроксилъ извѣстнымъ образомъ (178).

3) Возстановленіемъ кислотъ, содержащихъ въ себѣ, кромѣ карбоксила, еще карбонильную группу (альдегидо-и кетонокислоты).

4) Изъ кислотъ, содержащихъ амидную группу въ радикалѣ, дѣйствіемъ азотистой кислоты:

$$\underset{\text{гликоколь}}{NH_2.CH_2.CO_2H} + HNO_2 = \underset{\text{гликолевая кислота}}{CH_2OH.CO_2H} + N_2 + H_2O.$$

5) Присоединеніемъ синильной кислоты къ альдегидамъ или кетонамъ и омыленіемъ образующагося нитрила (111); такимъ путемъ образуются только α-оксикислоты:

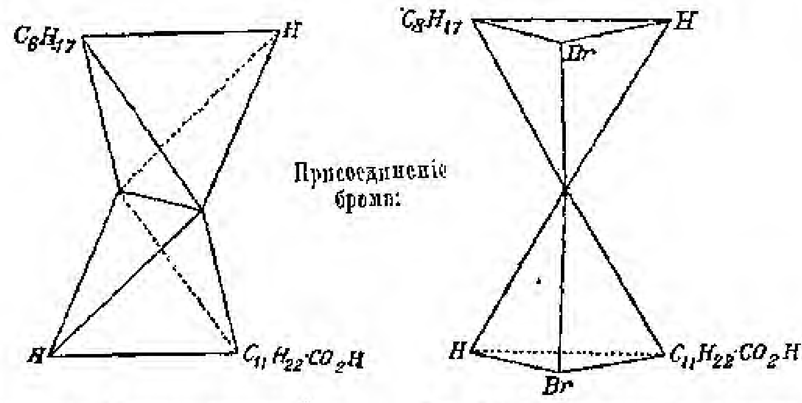


Рис. 51. Эруковая кислота.

Рис. 52. Дибромэруковая кислота.

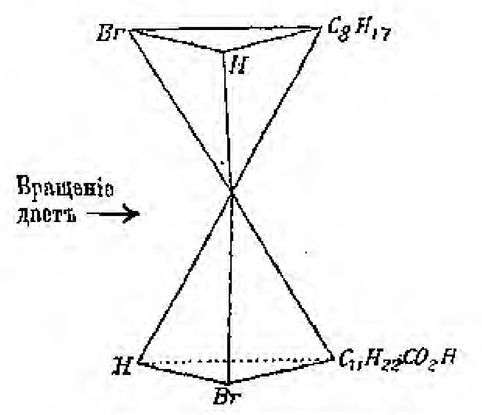


Рис. 53. Дибромэруковая кисл. *Оба H* и *Br* находятся въ соотвѣтственномъ положеніи.

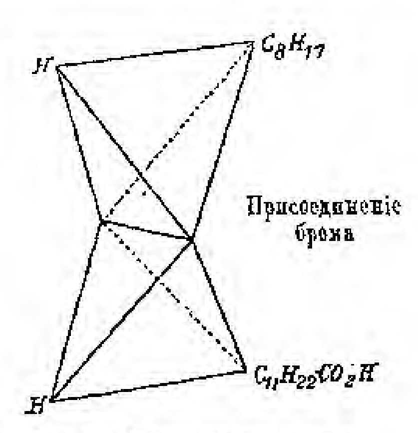
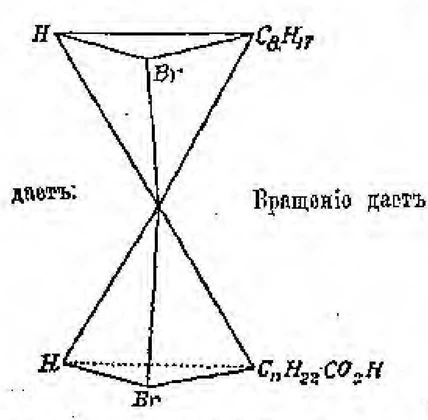


Рис. 54. Брассидиновая кисл.



Вращеніе дастъ →

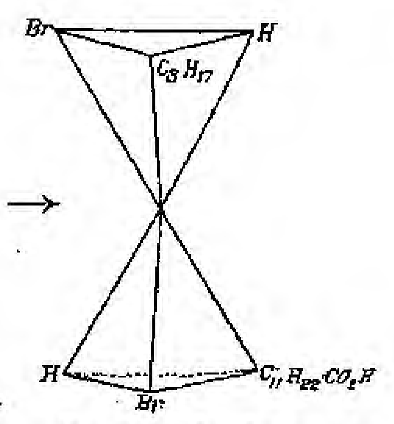


Рис. 55. Дибромбрассидиновая кислота.

Рис. 56. Дибромбрассидиновая кислота.
Только *одинъ H* и *одинъ Br* въ соотвѣтственномъ положеніи.

$$C_nH_{2n+1}.COH + HCN = C_nH_{2n+1}.C\begin{matrix} H \\ CN \\ OH \end{matrix}$$

альдегидъ — ціангидринъ

$$C_nH_{2n+1}.\overset{H}{\underset{OH}{C}} - CN + 2H_2O = C_nH_{2n+1}.C\begin{matrix} H \\ CO_2H \\ OH \end{matrix} + NH_3.$$

α-оксикислота

Кислоты, бромированныя по способу, указанному въ **78**, при замѣнѣ брома на гидроксилъ даютъ оксикислоты, которыя могутъ получаться съ помощью этого синтеза черезъ ціангидринъ; отсюда видно, что бромъ становится въ α-положеніе.

6) Въ кислотахъ съ третичнымъ водородомъ этотъ послѣдній можно прямо замѣстить гидроксиломъ, если окислять ихъ марганцовокислымъ каліемъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CO_2H + O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H.$$

изомасляная кислота — α-оксиизомасляная кислота

Свойства.

183. Смотря по тому, реагируютъ ли оксикислоты своимъ гидроксиломъ или карбоксиломъ, получаются различныя соединенія.

Если *H* гидроксильной группы замѣщается радикаломъ, то образуется эфирокислота:

$$CH_2OH.CO_2H \longrightarrow CH_2(OC_2H_5).CO_2H.$$

гликолевая кислота — этилгликолевая кислота

Такая кислота не способна омыливаться такъ же, какъ и простой эфиръ $C_nH_{2n+1}-O-C_nH_{2n+1}$. Если же *H* карбоксильной группы замѣщается радикаломъ, то образуется сложный эфиръ:

$$CH_2OH.CO_2H \longrightarrow CH_2OH.CO_2C_2H_5,$$

этиловый эфиръ гликолевой кислоты,

который, какъ всякій сложный эфиръ, легко омыляется.

Сила жирныхъ кислотъ повышается отъ введенія гидроксильной группы, при чемъ, подобно галоидозамѣщеннымъ кислотамъ **(178)**, оказываетъ вліяніе большее или меньшее разстояніе карбоксила отъ гидроксила, какъ это вытекаетъ изъ слѣдующихъ значеній константъ диссоціаціи:

Названіе	Формула	*K*
Уксусная к.	CH_3CO_2H	0.00180
Гликолевая (оксиуксусная) к. . . .	$CH_2OH.CO_2H$	0.0152
Пропіоновая к.	$CH_3.CH_2.CO_2H$	0.00134
Молочная (оксипропіоновая) к. . . .	$CH_3.CHOH.CO_2H$	0.0138
β-оксипропіоновая к.	$CH_2OH.CH_2CO_2H$	0.00311

Положеніе гидроксила относительно карбоксила, кромѣ того, оказываетъ также аналогичное вліяніе на химическое отношеніе оксикислотъ, какъ и положеніе *Gl* въ галоидопроизводныхъ кислотъ (178).

α-оксикислоты при нагрѣваніи легко отдаютъ воду, при чемъ изъ двухъ молекулъ кислоты образуются два моля воды такимъ образомъ, что гидроксильная группа одной молекулы кислоты вступаетъ въ реакцію съ карбоксиломъ другой.

Напримѣръ, молочная кислота даетъ *лактидъ*:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH\,|OH\;\;H|\,OOC \\ \;\;\;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ COO\,|H\;\;HO|\,CH.CH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3.CH.OOC \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ 2H_2O + COO-CH.CH_3 \end{array}$$

лактидъ

Судя по этой формулѣ строенія, это тѣло представляетъ собой двойной сложный эфиръ. Въ самомъ дѣлѣ, онъ омыляется (кипяченіе съ водой или разведенными кислотами), какъ сложный эфиръ, и снова переходитъ въ молочную кислоту.

β-оксикислоты также легко отщепляютъ воду, но даютъ при этомъ ненасыщенныя кислоты; напримѣръ, *β-оксимасляная кислота* даетъ кротоновую:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH.COOH = H_2O + CH_3.CH{:}CH.COOH \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;|OH\;\;H| \end{array}$$

Если какую-нибудь *β*-оксикислоту кипятить съ 10% ѣдкимъ натромъ, то она отчасти превращается въ соотвѣтствующую *αβ* и *βγ* ненасыщенную кислоту. Наступаетъ слѣдующее состояніе равновѣсія:

$$\underset{\beta\gamma\text{-кислота}}{R.CH{:}CH.CH_2.CO_2H} \rightleftarrows \underset{\beta\text{-оксикислота}}{R.CH_2.CHOH.CH_2.CO_2H} \rightleftarrows \underset{\alpha\beta\text{-кислота.}}{R.CH_2.CH{:}CH.CO_2H.}$$

Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ обратимой реакціей, потому что, какъ показалъ Фиттигъ, во всякомъ случаѣ—изъ какой бы изъ трехъ кислотъ ни исходили, безразлично—въ результатѣ получается одно и то же состояніе равновѣсія.

Наконецъ, *γ*- и *δ*-оксикислоты, отщепляютъ воду, образуя внутренніе ангидриды, называемые *лактонами* (188); напримѣръ, *γ*-оксимасляная кислота даетъ *бутиролактонъ*:

$$\begin{array}{l} CH_2.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO \\ | \;| \\ |OH \;H|\,O \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO \\ | \;| \\ \rule{0pt}{0pt}____________________\;O \end{array}.$$

Гликолевая кислота, $C_2H_4O_3$.

184. Эта кислота находится въ незрѣломъ виноградѣ. Обыкновенно она готовится омыленіемъ монохлоруксусной кислоты дѣйствіемъ *KOH*:

$$CO_2H.CH_2\,|Cl + K|\,OH = CO_2H.CH_2OH + KCl.$$

Гликолевая кислота—твердая, кристаллическая, плавится при 80° и весьма легко растворима въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ. *Ca*-соль ея трудно растворяется въ водѣ. При дестилляціи in vacuo кислота отщепляетъ воду и переходитъ въ гликолидъ:

$$\begin{matrix} CH_2.O\boxed{HOH}CO \\ | \qquad\qquad | \\ COO\boxed{HOH}CH_2 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} CH_2O.CO \\ | \qquad | \\ CO.O.CH_2 \end{matrix}.$$

Молочная кислота, $C_3H_6O_3$.

185. Смотря по мѣсту гидроксильной группы, различаютъ α-оксипропіоновую кислоту $CH_3.CHOH.COOH$ и β-оксипропіоновую кислоту, $CH_2OH.CH_2.CO_2H$. Первая есть обыкновенная молочная кислота.

Синтетически α-оксипропіоновая кислота можетъ быть получена по общимъ методамъ, указаннымъ въ **182**. Однако для приготовленія ея выбираютъ большей частью иной путь. Нѣкоторые виды сахара, какъ молочный, глюкоза и др., подъ вліяніемъ нѣкоторыхъ бактерій подвергаются особому броженію, которое по главному продукту называется „молочнокислымъ броженіемъ". Эти бактеріи встрѣчаются между прочимъ въ гниломъ сырѣ. Впрочемъ, сама молочная кислота въ опредѣленной концентраціи убиваетъ ихъ; поэтому, чтобы довести броженіе до конца, къ сахарному раствору (кромѣ питательныхъ для бактерій веществъ) прибавляютъ мѣлу, который превращаетъ получаемую свободную молочную кислоту въ *Ca*-соль. Другой методъ полученія молочной кислоты состоитъ въ нагрѣваніи глюкозы съ ѣдкимъ натромъ.

Молочная кислота получила свое названіе по мѣсту нахожденія въ кисломъ молокѣ, въ которомъ она содержится, какъ продуктъ броженія молочнаго сахара. Слабо кислый запахъ кислаго молока обусловливается, впрочемъ, не молочной кислотой, но слѣдами летучихъ жирныхъ кислотъ, которыя образуются при броженіи. Сама молочная кислота совершенно лишена запаха. Далѣе, молочная кислота находится въ другихъ веществахъ, подвергавшихся броженію, напримѣръ, въ кислой капустѣ и въ силосованномъ кормѣ.

Въ совершенно чистомъ видѣ она была получена дестилляціей водной кислоты при сильно пониженномъ давленіи (1 mm.); въ такомъ случаѣ она оказывается твердой, кристаллической и плавится при 18°. Впрочемъ, ее знаютъ большей частью только, какъ безцвѣтную сиропообразную жидкость, которая еще содержитъ воду и имѣетъ сильно кислый вкусъ. Если нагрѣвать ее при обыкновенномъ давленіи, чтобы освободить отъ воды, то одновременно часть кислоты переходитъ въ ангидридъ (лактидъ, **183**), что можно замѣтить по пониженію титра. Изъ *солей* ея слѣдуетъ упомянуть *Zn*-соль, которая хорошо кристаллизуется (съ 3 молями кристаллизаціонной воды).

Строеніе молочной кислоты вытекаетъ на основаніи ея синтеза изъ уксуснаго альдегида съ помощью реакціи ціангидрина (**182**,5), а также на основаніи образованія ея окисленіемъ пропиленгликоля. При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой она расщепляется на альдегидъ и муравьиную кислоту; то же самое происходитъ и при нагрѣваніи молочной кислоты самой по себѣ; это расщепленіе до извѣстной

степени является обращеніемъ синтеза съ помощью ціангидрина; многія α-оксикислоты обнаруживаютъ такое же отношеніе.

Молочная кислота, $CH_3 - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - COOH$, содержитъ одинъ асимметрическій углеродный атомъ. На основаніи соображеній въ **53**, слѣдуетъ, значитъ, ожидать три оптическихъ изомера, которые на самомъ дѣлѣ извѣстны. Обыкновенная кислота, получаемая синтетически или броженіемъ является *рацемическою*, т.-е., состоитъ изъ равныхъ вѣсовыхъ частей лѣво- и правовращающей кислоты, а потому она оптически недѣятельна; лѣво- и правовращающая к. были получены изъ недѣятельной по методамъ, которые въ **196** будутъ разсматриваться болѣе обстоятельно. Правовращающая модификація находится въ мясномъ сокѣ и на этомъ основаніи называется также *мясомолочной кислотой*.

186. Синтетическимъ путемъ получается недѣятельная молочная кислота. Вообще, исходя изъ недѣятельнаго матеріала, путемъ химическихъ превращеній нельзя прійти къ оптически дѣятельнымъ продуктамъ. Принимая во вниманіе, что недѣятельная модификація состоитъ изъ равныхъ частей право- и лѣвовращающаго соединенія, обѣ послѣднія должны получаться при синтезахъ въ одинаковомъ количествѣ. Теперь является вопросъ, чѣмъ это обусловливается.

Слѣдующіе примѣры объясняютъ эти явленія Нитрилъ молочной кислоты получается присоединеніемъ синильной кислоты къ уксусному альдегиду (**182**,5). Этотъ синтезъ можно представить слѣдующимъ образомъ:

Рис. 57.
Уксусный альдегидъ.

Рис. 58.
Нитрилъ молочной к.

Рис. 59.
Нитрилъ молочной к.

Значитъ, присоединеніе $H.CN$ можетъ происходить двумя способами: или можетъ разрываться связь c кислорода, соединеннаго двумя значностями съ углеродомъ, и тогда онъ остается связаннымъ только черезъ d (рис. 58), или же можетъ разрываться d и сохраняться связь c между углеродомъ и кислородомъ (рис. 59).

Эти фигуры составляютъ зеркальныя изображенія относительно другъ друга и не могутъ совмѣщаться; онѣ являются схемами асимметрическихъ углеродовъ и изображаютъ правый и лѣвый нитрилъ молочной кислоты. Такимъ образомъ, видно, что благодаря присоединенію могутъ образоваться обѣ оптически дѣятельныя модификаціи.

Если взвѣсить шансы на образованіе обоихъ соединеній, то оказывается, что должны получаться равныя количества обоихъ. Дѣло въ томъ, что шансы вполнѣ одинаковы, такъ какъ положенія d и c

относительно a и b вполнѣ тождественны, а потому не можетъ быть никакого преимущества въ смыслѣ сохраненія одной изъ этихъ связей съ кислородомъ передъ другой.

Въ разобранномъ здѣсь случаѣ образовался асимметрическій углеродъ вслѣдствіе присоединенія. Теперь возможенъ примѣръ, въ которомъ такой углеродъ можетъ образоваться вслѣдствіе замѣщенія: образованіе α-бромпропіоновой кислоты $\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$ изъ пропіоновой кислоты $\begin{matrix}cH\\dH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$. Смотря по тому, замѣщается ли бромомъ Hc или Hd, могутъ опять получиться двѣ кислоты съ противоположнымъ вращеніемъ (см. вышеуказанныя фигуры), и здѣсь также возможность образованія какъ для одной, такъ и для другой совершенно одинакова.

Третій способъ образованія асимметрическаго углерода можно видѣть на примѣрѣ образованія метил-этилуксусной кислоты $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$ изъ метил-этилмалоновой кислоты $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}\overset{c}{COOH}\\\underset{d}{COOH}\end{matrix}$ отщепленіемъ CO_2. Отщепленіе CO_2 опять также можетъ происходить съ одинаковыми шансами какъ у связи c, такъ и d, поэтому образуется недѣятельная смѣсь.

Если оптически дѣятельныя молочныя кислоты—и вообще дѣятельныя соединенія—подвергать сильному нагрѣванію, то онѣ переходятъ въ оптически недѣятельную модификацію. Слѣдовательно, для этого требуется, чтобы оптически дѣятельное тѣло наполовину пере-

Переходъ отъ [Рис. 60] къ ея зеркальному изображенію [Рис. 61]

Рис. 60.

Рис. 61.

шло въ свой оптическій изомеръ. Для такого перехода нужно и достаточно, чтобы двѣ группы или два атома, связанные съ асимметрическимъ углеродомъ, перемѣнили свое мѣсто; для того, чтобы отъ фиг. 60 перейти къ ея зеркальному изображенію достаточно, чтобы, напримѣръ, B и D обмѣнялись мѣстами. Однако это не можетъ происходить безъ нарушенія ихъ связи съ углеродомъ на одно мгновеніе, какъ бы коротко оно ни было, послѣ чего связь опять возстановляется, будетъ ли это такъ, какъ первоначально (B при b и D при d) или въ обратномъ порядкѣ (D при b и B при d). Принимая во вниманіе совершенно одинаковое положеніе b и d относительно

a и *c*, шансы на то, чтобы *B* направлялось къ *b* и *D* къ *d*, оказываются одинаковыми, какъ и на то, чтобы *D* шло къ *b* и *B* къ *d*. Но, если это такъ, то въ такомъ случаѣ, послѣ отщепленія *B* и *D*, одинаково должны образоваться какъ лѣвовращающія, такъ и правовращающія молекулы, другими словами, соединеніе послѣ нагрѣванія должно сдѣлаться недѣятельнымъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ для этого не требуется нагрѣванія. Именно, Вальденъ нашелъ, что правовращающій изобутиловый эфиръ бромпропіоновой кислоты $CH_3.CHBr.COOC_4H_9$ и еще нѣкоторыя другія тѣла съ однимъ атомомъ брома, связаннымъ съ асимметрическимъ C, становились недѣятельными, простоявши 3—4 года. Слѣдовательно, здѣсь скорость превращенія уже при обыкновенной температурѣ оказывается измѣримой, тогда какъ въ большинствѣ случаевъ она столь мала, что въ теченіе значительнаго времени не наступаетъ замѣтнаго измѣненія; но измѣненіе становится измѣримымъ только при повышенной температурѣ подобно тому, какъ и всѣ реакціи, какъ извѣстно, значительно ускоряются отъ повышенія температуры.

187. *Этиленмолочная* или *β-оксипропіоновая к.*, $CH_2OH.CH_2.COOH$, можетъ найти себѣ здѣсь мѣсто, какъ примѣръ *β*-оксикислотъ. Синтетически она можетъ быть приготовлена присоединеніемъ хлорноватистой кислоты $HOCl$ къ этилену, обработкой полученнаго продукта KCN и омыленіемъ образовавшагося нитрила:

$$CH_2:CH_2 \longrightarrow CH_2OH.CH_2Cl \longrightarrow CH_2OH.CH_2CN \longrightarrow CH_2OH.CH_2.COOH.$$

Это соединеніе можно получить также изъ *β*-іодопропіоновой кислоты. Она представляетъ собой сиропообразную жидкость и отличается отъ *α*-оксипропіоновой кислоты прежде всего тѣмъ, что при нагрѣваніи, отщепляя воду, даетъ акриловую кислоту.

Окисленіемъ алдоля (115) получаютъ *β-оксимасляную кислоту* $CH_3.CHOH.CH_2.CO_2H$, которая, отщепляя воду, очень легко переходитъ въ кротоновую кислоту. Структура этой кислоты вытекаетъ, между прочимъ, изъ способа ея образованія, возстановленіемъ соотвѣтствующей кетокислоты (ацетоуксуснаго эфира).

Лактоны.

188. *γ*-оксикислоты, какъ выше замѣчено, весьма легко отщепляютъ воду и переходятъ въ лактоны, притомъ иногда настолько легко, что *γ*-оксикислоты, какъ только онѣ выдѣляются въ свободномъ видѣ изъ своихъ солей, сейчасъ же теряютъ одну молекулу воды и превращаются въ лактоны. Такимъ образомъ, здѣсь имѣется новый примѣръ той легкости, съ которой образуются циклическія системы изъ пяти членовъ (**169**). Во многихъ случаяхъ *γ*-оксикислоты сами неизвѣстны, но извѣстны ихъ эфиры, соли или амиды. Лактоны оказываются устойчивыми къ дѣйствію воднаго раствора соды, но ѣдкими щелочами превращаются въ соли *γ*-оксикислотъ, откуда выясняется ихъ структура. Лактоны можно разсматривать, какъ внутренніе эфиры оксикислотъ; они могутъ получаться различнымъ путемъ. Кислоты съ двойной связью въ положеніи *βγ* или *δγ* превращаются нагрѣваніемъ съ разведенной кислотой въ лактоны. Такое образованіе лактоновъ можно понимать, какъ присоединеніе карбоксила къ двойной связи:

$$R.\overset{\gamma}{C}H:\overset{\beta}{C}H.\overset{\alpha}{C}H_2.CO = R.CH.CH_2.CH_2.CO$$

$$\underbrace{\nwarrow H - O}_{} \qquad \underbrace{\qquad\qquad O}_{}$$

Ненасыщенныя кислоты $\Delta^{\beta,\gamma}$ (смыслъ этого обозначенія см. 180) получаются, между прочимъ, дѣйствіемъ альдегидовъ на янтарнокислый натрій въ присутствіи ангидрида уксусной кислоты, напримѣръ:

$$\begin{matrix} & H & \\ CH_3CO + & H_2C.CO_2H & \\ & | & \\ & H_2C.CO_2H & \end{matrix} = \begin{matrix} H \diagdown & & \\ CH_3.C & —HC.CO_2H & \\ | & | & \\ OH & H_2C.COO & H \end{matrix}$$

Отщепленіемъ молекулы воды образуется лактонокислота $CH_3.CH.CH.CO_2H$, которая при сухой перегонкѣ отдаетъ CO_2 и переходитъ въ желаемую ненасыщенную кислоту:

$$\begin{matrix} CH_3.CH. & CH.CO_2H \\ | & | \\ | & CH_2 \\ | & | \\ O & —CO \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CH. & CO_2H \\ | & | \\ | & CH_2 \\ | & | \\ O & — CO \end{matrix} = CH_3.CH : CH.CH_2.CO_2H.$$

Другой методъ приготовленія лактоновъ состоитъ въ возстановленіи γ-кетонокислотъ, синтезъ которыхъ позже будетъ разсмотрѣнъ подробнѣе.

При кипяченіи съ водой лактоны переходятъ отчасти въ соотвѣтствующія оксикислоты; количество кислоты, которое образуется при этомъ, зависитъ между прочимъ отъ количества воды; между кислотой, съ одной стороны, и лактономъ + вода, съ другой стороны, устанавливается состояніе равновѣсія:

$$\underset{\gamma\text{-оксимасляная к.}}{CH_2OH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO_2H} \rightleftarrows \underset{\text{бутиролактонъ.}}{\begin{matrix} CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2.CO + H_2O. \\ |\qquad\qquad\qquad | \\ \text{————————}O \end{matrix}}$$

Пусть концентрація γ-оксимасляной кислоты (въ моляхъ на литръ) первоначально A; спустя время t допустимъ x молей перешло въ лактонъ, въ такомъ случаѣ скорость образованія лактона въ тотъ моментъ:

$$s = k(A - x),$$

гдѣ k—константа реакціи. Но теперь и обратно лактонъ и вода превращаются въ кислоту. Если лактонъ растворенъ въ очень большомъ количествѣ воды, то безъ замѣтной ошибки можно допустить, что количество ея постоянно. Слѣдовательно, скорость обратнаго превращенія выражается уравненіемъ:

$$s' = k'x,$$

гдѣ k' представляетъ собой опять соотвѣтствующую константу реакціи. Такимъ образомъ, общая скорость образованія лактона въ каждый моментъ опредѣляется разностью указанныхъ двухъ скоростей:

$$s - s' = \frac{dx}{dt} = k(A - x) - k'x \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Когда достигнуто состояніе равновѣсія, то $s=s'$; если тогда x принялъ значеніе x_1, то

$$k(A-x_1)-k'x_1=0 \text{ или } \frac{k}{k'}=\frac{x_1}{A-x_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Уравненія (1) и (2) возможно (съ помощью высшей математики) рѣшить относительно k и k'. Совершенно одинаковое вычисленіе, можно приложить къ образованію сложнаго эфира изъ кислоты и алкоголя; слѣдовательно, такимъ путемъ можно вычислить константы реакцій, съ одной стороны, для образованія эфира, съ другой стороны, для разложенія эфира.

Кромѣ воды лактоны могутъ также присоединять HBr, вслѣдствіе чего образуются γ-бромкислоты, что легко опредѣлить при обратномъ превращеніи этихъ Br - кислотъ въ лактоны (178); затѣмъ онѣ присоединяютъ амміакъ, образуя амиды γ-оксикислотъ.

2. Двухосновныя оксикислоты.

189. Простѣйшая кислота этого рода есть *тартроновая к.*, $CO_2H.CHOH.CO_2H$, которую можно приготовить дѣйствіемъ влажной окиси серебра на броммалоновую кислоту. Тартроновая кислота—твердая и кристаллическая; плавится при 187° съ отщепленіемъ CO_2; гликолевая кислота, которая при этомъ должна была бы образоваться, сейчасъ же отщепляетъ воду и переходитъ въ полимеръ гликолида (184).

190. Болѣе важное значеніе имѣетъ *яблочная кислота*, $C_4H_6O_5$, встрѣчающаяся въ различныхъ незрѣлыхъ фруктахъ; лучше всего она можетъ быть добыта изъ незрѣлой рябины; эта кислота — твердая, кристаллическая, плавится при 100° и легко растворяется въ водѣ и алкоголѣ. Природная яблочная кислота—оптически дѣятельна.

Яблочная кислота представляетъ собой оксиянтарную

$$CO_2H.CHOH.CH_2.CO_2H.$$

Можно привести различныя доказательства въ пользу этого. Такъ, напримѣръ, она способна возстановляться въ янтарную кислоту, при нагрѣваніи съ іодистымъ водородомъ; при дѣйствіи PCl_5 переходитъ въ монохлорянтарную и т. д. Алкогольная функція гидроксила вытекаетъ также изъ ея способности давать ацетильное производное, если на диэтиловый эфиръ ея дѣйствовать хлористымъ ацетиломъ.

Полученіе фумаровой и малеиновой кислоты, нагрѣваніемъ яблочной, было уже разсмотрѣно (170). Кромѣ природной лѣвовращающей, извѣстна еще правовращающая и недѣятельная кислота; послѣдняя изъ нихъ, дробной кристаллизаціей ея цинхониновой соли, можетъ быть расщеплена на два активные компонента. Структурная формула яблочной кислоты содержитъ, какъ видно, одинъ асимметрическій уголь.

Винныя кислоты, $C_4H_6O_6$.

191. Извѣстны четыре кислоты съ одинаковой структурной формулою:

$$CO_2H.CHOH.CHOH.CO_2H.$$

Онѣ носятъ названія: лѣвая, правая винная кислота, виноградная и антивинная кислота; обѣ послѣднія оптически недѣятельны. Вышеуказанная структурная формула вытекаетъ на основаніи образованія изъ диброминтарныхъ (фумаровая или малеиновая к. + бромъ), при кипяченіи ихъ серебряныхъ солей съ водой, и изъ глiоксаля съ помощью синтеза черезъ ціангидринъ. При этихъ синтезахъ, естественно, образуются недѣятельныя формы (**186**).

Въ молекулѣ винныхъ кислотъ имѣется, на основаніи представленной структурной формулы, два асимметрическихъ углерода.

Формулу такого соединенія мы будемъ выражать черезъ $C(abc)-C(def)$. Группы, связанныя съ каждымъ асимметрическимъ углеродомъ, въ этой общей формулѣ неодинаковы; въ такомъ случаѣ асимметрическіе углероды называютъ *неравнозначными*. Такъ какъ группировка при каждомъ изъ этихъ углеродовъ можетъ давать какъ правое, такъ и лѣвое вращеніе, то въ соединеніи съ двумя неравнозначными асимметрическими углеродами возможны слѣдующія комбинаціи:

	1	2	3	4
C (abc)	вправо	вправо	влѣво	влѣво
|				
C (def)	вправо	влѣво	влѣво	вправо —

другими словами, возможны 4 изомера, не считая еще тѣхъ недѣятельныхъ комбинацій, которыя состоятъ изъ равныхъ количествъ двухъ изомеровъ (1 съ 3; 2 съ 4).

Въ винной кислотѣ мы имѣемъ тѣло, въ которомъ асимметрическіе атомы углерода связаны съ одинаковыми группами, значитъ, оба они равнозначны.

Благодаря этому случаи 2 и 4 тождественны; такимъ образомъ, можно ожидать три изомера. Затѣмъ, такъ какъ 1 и 3 могутъ давать рацемическое соединеніе, то общее число оптическихъ изомеровъ будетъ 4, именно:

	1	2	3	4
$CH(OH)(CO_2H)$	вправо	вправо	влѣво	недѣятельная
|				комбинація 1 и 3.
$CH(OH)(CO_2H)$	вправо	влѣво	влѣво	

Выше перечисленныя 4 кислоты $C_4H_6O_6$ по своимъ свойствамъ, дѣйствительно, соотвѣтствуютъ 4 теоретически возможнымъ: правая и лѣвая винныя кислоты должны выражаться 1 и 3; оба атома углерода вращаютъ плоскость поляризаціи въ одномъ и томъ же направленіи, значитъ, усиливаютъ другъ друга въ оптическомъ дѣйствіи. Оптически недѣятельная кислота 2 есть антивинная, такъ какъ здѣсь углеродные

атомы, вращающіе количественно одинаково, но въ противоположномъ направленіи, взаимно уничтожаютъ свое дѣйствіе. Наконецъ, виноградная кислота есть изомеръ 4.

Между двумя недѣятельными изомерами, виноградной кислотой и антивинной, существуетъ важное различіе. Одна, получаемая смѣшиваніемъ равныхъ количествъ правой и лѣвой кислоты, можетъ быть обратно разложена на свои компоненты, другая, напротивъ того, не расщепляется, потому что состоитъ только изъ одного рода молекулъ. Вращеніе, которое производитъ правая и лѣвая винныя кислоты, понятно, по численному значенію одинаково, но имѣетъ противоположные знаки.

Здѣсь можно ввести упрощенный, предложенный Э. Фишеромъ, способъ начертанія пространственныхъ формулъ, который и впослѣдствіи окажетъ намъ еще много услугъ. Рис. 62 и 63 наглядно представляютъ пространственное изображеніе двухъ связанныхъ между собой углеродовъ одного соединенія $\begin{matrix} Cabc \\ | \\ Cabc \end{matrix}$ (169).

Рис. 62. Рис. 63.

Если представить себѣ, что двѣ связи, удерживающія углеродные атомы, лежатъ въ плоскости бумаги, то связи *a* и *c* направлены назадъ и *b* впередъ. Представимъ себѣ теперь *a*, *b* и *c* проектированными на плоскость бумаги и въ тоже самое время *a* и *c* направленными такимъ образомъ, что линія *ac* приходится перпендикулярно къ соединительной линіи, и что *b* падаетъ на продолженіе этой линіи. Тогда получимъ слѣдующую фигуру:

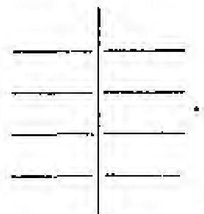
$$\begin{matrix} & b & \\ a - & | & - c \\ a - & | & - c \\ & b & \end{matrix}.$$

Если черт. 62 повернуть вокругъ его вертикальной оси такъ, что, напримѣръ, *a* выступаетъ впереди плоскости бумаги (рис. 63), то проекція даетъ фигуру:

$$\begin{matrix} & a & \\ c - & | & - b \\ c - & | & - b \\ & a & \end{matrix},$$

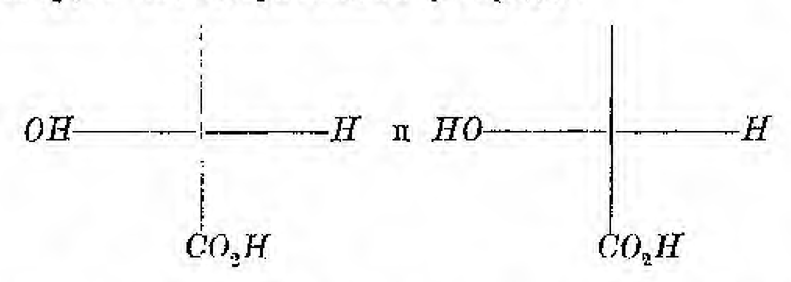
которая получается изъ проекціи фиг. 62, причемъ *a*, *b* и *c* перемѣщаются каждое на одно мѣсто.

Въ цѣпяхъ изъ нѣсколькихъ углеродныхъ атомовъ (напримѣръ, изъ четырехъ) совершенно аналогичнымъ образомъ получается проэкціонная фигура:



Это станетъ понятно, если представить себѣ, что у фигуръ въ **169** плоскость, въ которой лежатъ линіи, соединяющія атомы углерода, поставлена перпендикулярно къ плоскости бумаги, и на послѣднюю затѣмъ проэктированы вышеуказаннымъ образомъ соединительныя линіи.

Если проэкціонную фигуру для двухъ асимметрическихъ атомовъ углерода раздѣлить пополамъ горизонтальной линіей, проходящей чрезъ средину вертикальной, и затѣмъ верхнюю половину повернуть на 180° въ плоскости бумаги, то тождественная группировка *HO*, *H* и CO_2H вокругъ асимметрическихъ углеродовъ



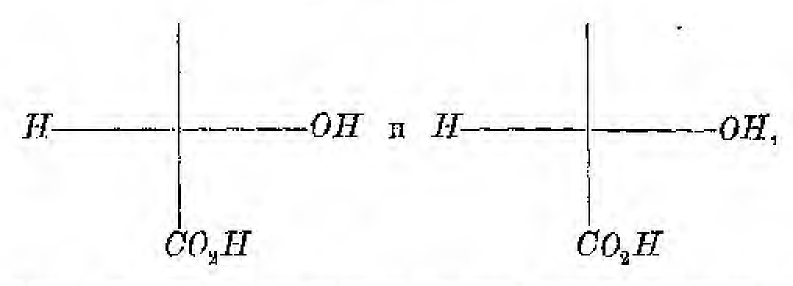
указываетъ, что оба атома *C* вращаютъ плоскость поляризаціи въ одномъ и томъ же направленіи. Допустимъ произвольно, что это есть выраженіе для правовращающей группировки.

Теперь, если два атома *C* снова соединить между собой (послѣ перемѣщенія одной проэкціонной фигуры въ плоскости бумаги), то получается фигура:

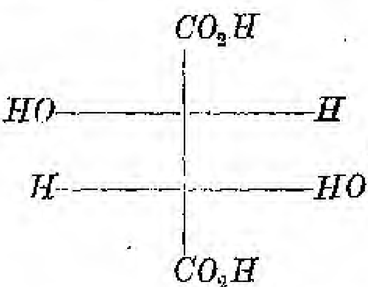
$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ H & — & OH \\ & | & \\ OH & — & H \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array},$$

которая является, слѣдовательно, проэкціонной формулой правовращающей кислоты.

У лѣвовращающей кислоты группировка у обоихъ атомовъ углерода должна быть зеркальнымъ изображеніемъ группировки правовращающей кислоты (**53**):

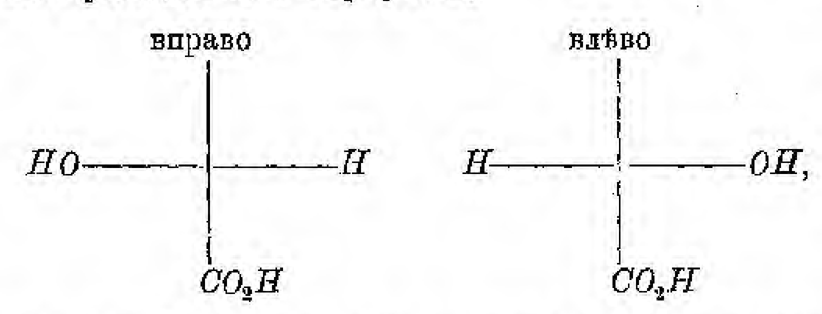


а черезъ соединеніе ихъ получается проэкціонная формула для лѣвовращающей кислоты:

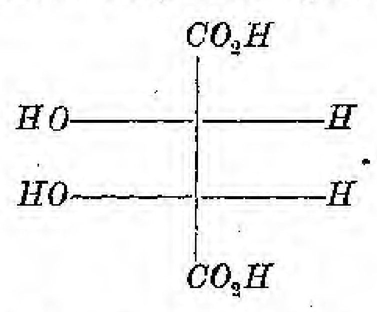


Получаемыя такимъ образомъ схемы для лѣвой и правой винной кислоты не могутъ быть совмѣщены путемъ вращенія въ плоскости бумаги [1]); значитъ, онѣ различны.

Если кислота заключаетъ въ себѣ право- и лѣвовращающій углеродъ (антивинная к.), то группировка вокругъ этихъ двухъ *C*-атомовъ выражается проэкціонными формулами:



такъ что для самой кислоты получается проэкціонная формула:



---

[1]) Эти *проэкціонныя формулы* можно совмѣстить вращеніемъ на 180^0 вокругъ линіи *HO* — *H*. Однако, это было бы движеніе изъ плоскости проэкціи, а потому оно недопустимо. На *модели* можно убѣдиться, что *пространственныя формулы* несовмѣстимы.

Наконецъ, для виноградной кислоты въ такомъ случаѣ получается формула:

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} CO_2H \\ H-C-OH \\ OH-C-H \\ CO_2H \\ \text{правая} \end{array}
& + &
\begin{array}{c} CO_2H \\ OH-C-H \\ H-C-OH \\ CO_2H \\ \text{лѣвая} \end{array}
\end{array}
$$

Правая винная кислота.

192. Кислая калійная соль ея, $C_4H_5O_6K$, трудно растворимая въ водѣ, встрѣчается въ виноградномъ сокѣ; вслѣдствіе ея еще меньшей растворимости въ разведенномъ алкоголѣ, она выдѣляется при броженіи этого сока подъ вліяніемъ дрожжей. Она осѣдаетъ на днѣ чановъ и носитъ названіе *виннаго камня* (Cremor tartari). Для добыванія кислоты сырой винный камень кипятятъ съ соляной кислотой и затѣмъ съ помощью известковаго молока осаждаютъ кальціевую соль $CaC_4H_4O_6$. Послѣ промыванія она разлагается эквивалентнымъ количествомъ сѣрной кислоты, при чемъ выдѣляется гипсъ, а винная кислота переходитъ въ растворъ. Изъ раствора получается винная кислота, при выпариваніи, въ крупныхъ, прозрачныхъ кристаллахъ состава $C_4H_6O_6$ (значитъ, безъ кристаллизаціонной воды).

Правая винная кислота плавится при 170°, легко растворима въ водѣ и алкоголѣ и не растворяется въ эфирѣ. При нагрѣваніи выше ея точки плавленія она отщепляетъ воду и переходитъ, смотря по продолжительности и степени нагрѣванія, въ различныя ангидриды. Отъ болѣе сильнаго нагрѣванія масса бурѣетъ, распространяя запахъ карамели; при еще болѣе высокой температурѣ наступаетъ обугливаніе съ образованіемъ пировинной и пировиноградной кислоты. Подъ вліяніемъ нѣкоторыхъ видовъ бактерій она можетъ превращаться въ янтарную кислоту.

Кромѣ кислой калійной соли, здѣсь слѣдуетъ упомянуть еще легко растворимую въ водѣ *нейтральную калійную соль* и смѣшанную соль калія и сурьмы состава $2[KO_2C.CHOH.CHOH.CO_2(SbO)]+H_2O$, называемую, благодаря ея дѣйствію, *рвотнымъ камнемъ*; послѣдняя соль получается кипяченіемъ кислой калійной соли съ окисью сурьмы и водой. Эта соль легко растворяется въ водѣ.

Ѣдкія щелочи не осаждаютъ гидратовъ окисей изъ многихъ солей металловъ въ присутствіи винной кислоты. Такъ, напримѣръ, KOH не осаждаетъ $Cu(OH)_2$ изъ солей мѣди въ присутствіи винной кислоты. Растворъ сѣрнокислой мѣди, винной кислоты и ѣдкаго кали (въ избыткѣ) извѣстенъ подъ названіемъ *Фелинговой жидкости*. Послѣдняя является очень употребительнымъ реактивомъ для испытанія соединеній на ихъ возстановляющую способность, такъ какъ возстановляю-

ція вещества изъ темносиней жидкости выдѣляютъ оранжевую закись мѣди (или ея гидратъ).

Въ этомъ щелочномъ растворѣ мѣди гидроксильныя группы среднихъ углеродовъ вступаютъ въ реакцію съ гидратомъ окиси мѣди; дѣло въ томъ, что 1 моль нейтральной щелочной соли винной кислоты растворяетъ 1 моль гидрата окиси мѣди; такія двойныя соли мѣди и щелочного металла получены также въ кристаллическомъ видѣ, напримѣръ, соединеніе $C_4H_2O_6Na_2Cu + 2H_2O$, которому даютъ структурную формулу $Cu\langle{}^{O.CH.CO_2Na}_{O.CH.CO_2Na} + 2H_2O$.

Въ водномъ растворѣ это соединеніе іонизируетъ на Na и комплексный аніонъ $Cu\langle{}^{O.CH.CO_2}_{O.CH.CO_2}$; это слѣдуетъ, во-первыхъ, изъ того, что жидкость не даетъ обыкновенныхъ реакцій на Cu-іонъ, такъ какъ не осаждаетъ гидрата окиси мѣди даже при щелочной реакціи жидкости и, во-вторыхъ, при электролизѣ мѣдь направляется къ аноду.

Жидкость Фелинга отличается довольно малой прочностью, почему ее лучше всего имѣть всегда свѣжеприготовленную. Другой щелочный растворъ мѣди, болѣе прочный и употребляемый для той же самой цѣли, какъ и жидкость Фелинга, указанъ былъ Остомъ; онъ состоитъ изъ смѣси сѣрнокислой мѣди съ кислымъ и нейтральнымъ углекислымъ каліемъ и содержитъ растворимую двойную углекислую соль мѣди и калія.

Лѣвая винная кислота

получается изъ виноградной кислоты. Несмотря на то, что эта кислота показываетъ лѣвое вращеніе, она сама и ея соли имѣютъ тѣ же самыя свойства, что и у правой кислоты. Впрочемъ, ея соли съ дѣятельными алкалоидами, различаются по растворимости отъ солей правой кислоты.

Виноградная кислота.

193. Въ **186** мы видѣли, что отъ нагрѣванія оптически дѣятельныя вещества становятся недѣятельными, т. е., могутъ быть переведены въ смѣсь равныхъ частей противоположно вращающихъ изомеровъ. Иногда это значительно облегчается присутствіемъ нѣкоторыхъ веществъ. То же наблюдается и въ данномъ случаѣ, когда правая винная кислота нагрѣвается съ большимъ избыткомъ ѣдкаго натра въ теченіе 8 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ. Если нагрѣвать съ одной водой, то приходится нагрѣвать до болѣе высокой температуры и болѣе продолжительное время для того, чтобы вызвать превращеніе. При этомъ также образуется антивинная кислота (**194**). Потеря оптической дѣятельности зависитъ отъ перехода одной половины кислоты въ противоположную дѣятельную форму. Если правой винной кислотѣ отвѣчаетъ схема:

$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ H & — & OH \\ OH & — & H \\ & CO_2H & \end{array}, \text{ то } \begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ OH & — & H \\ H & — & OH \\ & CO_2H & \end{array}$$

представляетъ схему для лѣвовращающей кислоты; по этимъ схемамъ видно, что обмѣнъ группъ, въ силу котораго одно активное тѣло превращается въ изомеръ съ противоположнымъ вращеніемъ (186), долженъ совершаться у *обоихъ* асимметрическихъ углеродовъ, разъ только правая кислота переходитъ въ лѣвую.

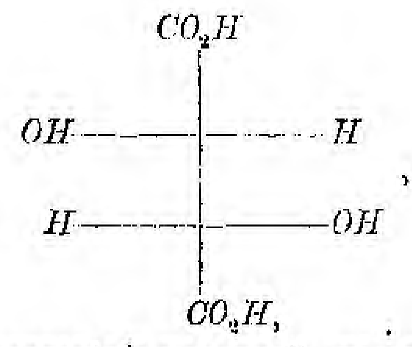
Виноградная кислота труднѣе растворима, нежели обѣ активныя формы, и отличается отъ нихъ по кристаллической формѣ. Въ кристаллическомъ состояніи она имѣетъ составъ $2C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Соли ея также показываютъ отчасти иное содержаніе кристаллизаціонной воды, нежели соотвѣтствующія соли дѣятельныхъ кислотъ. Что она состоитъ изъ двухъ активныхъ компонентовъ, это видно изъ того, что, какъ показалъ Пастёръ, виноградная кислота получается синтетически смѣшиваніемъ растворовъ правой и лѣвой кислотъ. Если эти растворы концентрированы, то при смѣшиваніи выдѣляется тепло и выкристаллизовывается гораздо труднѣе растворимая виноградная кислота. Наоборотъ, виноградная кислота можетъ быть расщеплена на двѣ указанныя кислоты.

Виноградная кислота, въ твердомъ состояніи, какъ мы видѣли, отличающаяся отъ правой и лѣвой, въ растворѣ или ея эфиръ въ формѣ пара состоятъ только изъ смѣси двухъ активныхъ; по крайней мѣрѣ, пониженіе точки замерзанія ихъ разведеннаго раствора указываетъ на молекулу $C_4H_6O_6$, и равнымъ образомъ плотность пара эфировъ заставляютъ принять въ парахъ только простыя, а не двойныя молекулы.

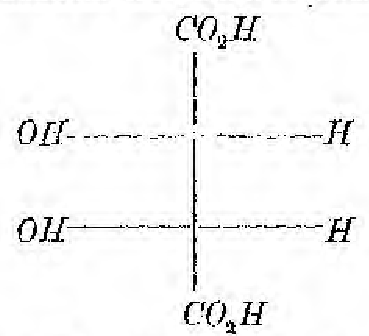
Терминъ „рацемическое соединеніе" происходитъ отъ названія виноградной кислоты *acidum racemicum*, у которой впервые Пастёръ наблюдалъ ту оптическую недѣятельность, которая обусловливается присутствіемъ равныхъ количествъ противоположно вращающихся изомеровъ.

Антивинная кислота.

194. Эта кислота, подобно виноградной, также оптически недѣятельна, но не можетъ расщепляться на оптически дѣятельные компоненты; она образуется на ряду съ виноградной кислотой, если нѣсколько часовъ кипятить правую винную кислоту съ очень большимъ избыткомъ натронной щелочи. Если для правой винной кислоты признать конфигурацію:



то ясно, что для образованія антивинной кислоты



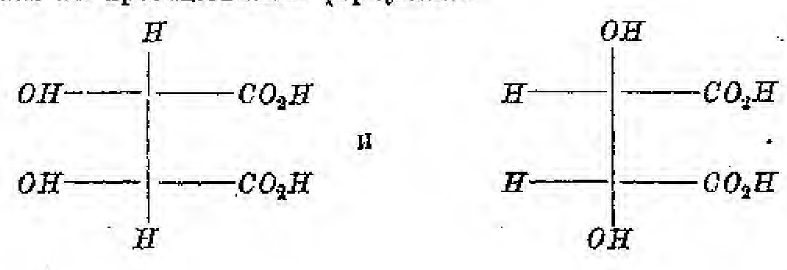
достаточно, чтобы обмѣнъ двухъ группъ происходилъ только у *одного* асимметрическаго атома *C*, тогда какъ для образованія виноградной кислоты это необходимо у двухъ. Сообразно съ этимъ, при кипяченіи правой кислоты съ разведенной щелочью, равно какъ и съ разведенной соляной кислотой образуется сперва антивинная кислота, а позднѣе виноградная кислота получается только изъ антивинной кислоты, образовавшейся, какъ первичный продуктъ. При энергичной же обработкѣ правой кислоты концентрированной щелочью и прямо изъ нея можетъ образоваться виноградная кислота.

Кислая калійная соль антивинной кислоты легче растворяется въ холодной водѣ, чѣмъ соотвѣтствующая соль другихъ винныхъ кислотъ.

195. Изложенное въ предыдущемъ представленіе о пространственной структурѣ винныхъ кислотъ вполнѣ согласуется съ той связью, которая существуетъ, съ одной стороны, между этими кислотами, съ другой стороны, между фумаровой и малеиновой (**170**); именно, виноградная и антивинная кислота могутъ быть получены изъ малеиновой и фумаровой к. окисленіемъ ихъ хамелеономъ въ водномъ растворѣ, при чемъ присоединяются двѣ гидроксильныя группы; при этомъ фумаровая переходитъ въ виноградную, малеиновая въ антивинную кислоту. Можно представить себѣ, что при присоединеніи двухъ *OH* къ малеиновой кислотѣ уничтожается или связь 1.1′ или 2.2′ (рис. 64).

Благодаря этому для винныхъ кислотъ получаются двѣ конфигураціи (рис. 65 и 66),

или, выражая въ проэкціонныхъ формулахъ:



Эти, повидимому, различныя конфигураціи, въ дѣйствительности тождественны, что легко замѣтить, написавши первую въ иномъ видѣ (191):

$$\begin{array}{ccc} & HO & \\ CO_2H - & | & - H \\ CO_2H - & | & - H \\ & HO & \end{array}$$

H, COOH, H, COOH + 2OH = HO, COOH, H, OH, H, COOH и H, COOH, OH, H, COOH, OH

Рис. 64. Малеиновая кислота.

Рис. 65. Антивинная кислота.

Рис. 66. Антивинная кислота.

Если теперь повернуть ее въ плоскости бумаги на 180°, то она можетъ быть совмѣщена со второй. При сравненіи со схемой въ 196 можно признать конфигурацію антивинной кислоты. И такъ, оказывается, что при присоединеніи $2OH$ къ малеиновой кислотѣ получается только антивинная к.

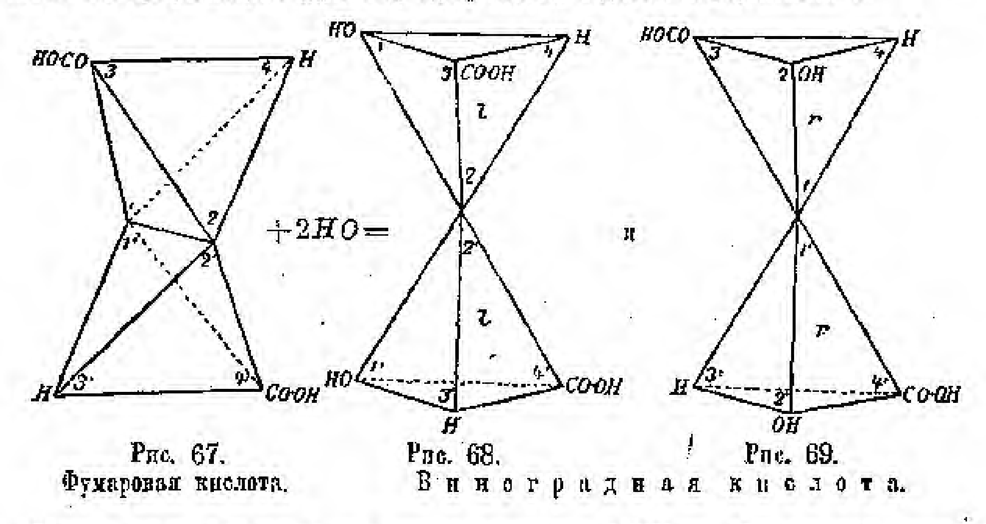


Рис. 67. Фумаровая кислота.

Рис. 68. Рис. 69. Виноградная кислота.

Иначе дѣло обстоитъ при присоединеніи $2OH$ къ фумаровой кислотѣ, о чемъ даютъ представленіе рис. 67, 68 и 69.

При этомъ, смотря по тому, разрывается ли, вслѣдствіе присоединенія, связь 1.1′ или 2.2′, получаются двѣ конфигураціи, которыя никакимъ вращеніемъ не могутъ быть приведены къ совмѣщенію, что еще лучше можно видѣть на прилагаемыхъ проэкціонныхъ формулахъ:

$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ HO & - & H \\ & | & \\ HO & - & CO_2H \\ & H & \end{array} \quad = \quad \begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ OH & - & H \\ & | & \\ H & - & OH \\ & CO_2H & \end{array}$$

$$\text{и} \quad \begin{array}{ccc} & HO & \\ CO_2H & - & H \\ & | & \\ H & - & CO_2H \\ & HO & \end{array} \quad = \quad \begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ H & - & HO \\ & | & \\ HO & - & H \\ & CO_2H & \end{array}$$

Если сравнить ихъ съ проэкціонными формулами (191), то видно ихъ тождество съ формулами правой и лѣвой кислоты.

Рацемическія вещества и ихъ расщепленіе на оптически дѣятельныя компоненты.

196. Опытъ показалъ, что оптически дѣятельные, но противоположно вращающіе, изомеры вполнѣ сходны по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ. Исключеніе составляютъ лишь направленіе оптическаго вращенія и нѣкоторыя еще мало изученныя физіологическія дѣйствія; такимъ образомъ, они обладаютъ одинаковой растворимостью, одинаковыми точками плавленія и кипѣнія; ихъ соли кристаллизуются съ одинаковымъ количествомъ молекулъ воды и т. д. Поэтому, расщепленіе рацемическаго тѣла на его дѣятельные компоненты невозможно съ помощью обыкновенныхъ средствъ, потому что вѣдь оно основано на различіи физическихъ и химическихъ свойствъ.

Однако, уже Пастёръ указалъ три метода этого раздѣленія. Первый основанъ на томъ, что растворъ солей рацемическихъ кислотъ при медленной кристаллизаціи выдѣляетъ особнякомъ отдѣльные кристаллы правой и лѣвой соли, которые можно распознавать по ихъ формѣ, такъ что раздѣленіе можно произвести путемъ отбора. Пастёръ произвелъ отборомъ такое раздѣленіе натрій-аммонійной соли виноградной кислоты $C_8H_8O_{12}Na_2(NH_4)_2 + 2H_2O$.

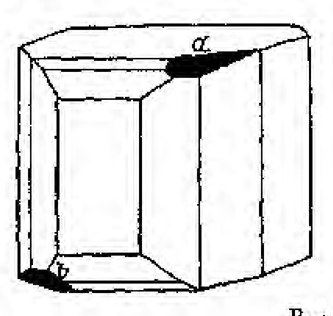
Позднѣе, Вантъ-Гоффъ нашелъ, что только ниже 28° изъ раствора выдѣляются обособленные кристаллы правой и лѣвой винной кислоты, тогда какъ выше этой температуры кристаллизуется соль виноградной кислоты; слѣдовательно, температура превращенія этихъ солей лежитъ при 28° [1]).

$$2Na.NH_4.C_4H_4O_6.4H_2O \rightleftarrows C_8H_8O_{12}Na_2(NH_4)_2.2H_2O + 6H_2O.$$
правая+лѣвая Na-амм. соль винной к. Na-амм. соль виноградной кислоты.

[1]) См. В. Оствальдъ, Основы неорганической химіи, стр. 252.
Прим. пер.

На рис. 70 изображены кристаллическія формы обѣихъ винныхъ кислотъ; можно замѣтить, что онѣ отличаются неодинаковымъ положеніемъ плоскостей *a* и *b*: кристаллы относятся другъ къ другу, какъ предметъ и зеркальное изображеніе: то, что у одного, лежитъ справа, у другого находится слѣва, и вращеніемъ кристаллы не могутъ быть совмѣщены.

Второй способъ раздѣленія, открытый Пастеромъ, основывается на различной растворимости солей дѣятельныхъ кислотъ, если основаніемъ является какое нибудь оптически дѣятельное вещество. Если основаніе, съ которымъ связаны правая и лѣвая кислота, оптически недѣятельно (какъ въ соляхъ металловъ), то внутреннее строеніе молекулы при образованіи соли остается безъ измѣненія. Конфигурація молекулъ солей, подобно тому, какъ и свободныхъ кислотъ, наглядно представляется схемами, которыя являются зеркальными изображеніями относительно другъ друга; однако, она измѣняется, если право- и лѣвовращающая кислота соединяются съ дѣятельнымъ, напримѣръ, правовращающимъ основаніемъ; въ такомъ случаѣ конфигураціи молекулъ солей не даютъ больше зеркальнаго изображенія; и такъ какъ только при *зеркальной изомеріи* бываетъ сходство физическихъ свойствъ, то теперь оно больше не обнаруживается. Напримѣръ, виноградная кислота можетъ быть расщеплена съ помощью ея цинхониновой соли, такъ какъ цинхониновая соль лѣвой винной кислоты трудно растворима, почему выкристаллизовывается раньше, чѣмъ правая соль. Стрихниномъ съ удобствомъ пользуются, какъ активнымъ основаніемъ, для разложенія молочной кислоты на ея компоненты и т. д.



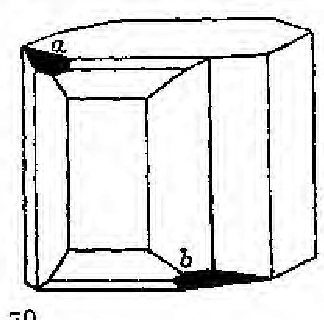


Рис. 70.

Оптически дѣятельныя изомерныя соединенія еще инымъ путемъ могутъ быть переведены въ другія, конфигураціи которыхъ не составляютъ зеркальныхъ изображеній относительно другъ друга; въ случаѣ кислотъ, напримѣръ, это достигается этерификаціей съ оптически дѣятельнымъ алкоголемъ. Между тѣмъ, какъ скорость образованія эфира съ оптически дѣятельнымъ алкоголемъ должна быть вполнѣ одинакова для обоихъ антиподовъ, вслѣдствіе совершенно симметричнаго строенія образующихся эфировъ, эти скорости должны быть различными, какъ у обыкновенныхъ изомеровъ, если только образующіеся эфиры не составляютъ зеркальныхъ изображеній относительно другъ друга. Въ самомъ дѣлѣ, Марквальдъ нашелъ, нагрѣвая рацемическую миндальную кислоту (**347**,3) съ ментоломъ (**362**), какъ дѣятельнымъ алкоголемъ, въ теченіе одного часа до 155°, что неэтерифицированная кислота обладала лѣвымъ вращеніемъ. Точно также и образованіе амида изъ какого-нибудь рацемическаго основанія и дѣятельной кислоты мо-

жетъ быть примѣнено для разложенія этого основанія на его дѣятельныя части.

Между тѣмъ какъ растворимость оптическихъ антиподовъ въ недѣятельномъ растворителѣ одинакова, въ дѣятельномъ растворителѣ она должна быть различна для обоихъ. Растворимость вещества, очевидно, должна стоять въ связи какъ съ конфигураціей его собственныхъ молекулъ, такъ и съ конфигураціей молекулъ растворителя, такъ какъ, съ одной стороны, растворимость изомерныхъ тѣлъ вообще неодинакова, съ другой стороны, одно и то же тѣло растворяется въ различныхъ растворителяхъ въ весьма неодинаковомъ количествѣ. Въ случаѣ оптическихъ антиподовъ, правда, имѣется одинаковое строеніе послѣднихъ; но оптически дѣятельный растворитель имѣетъ неодинаковое строеніе относительно вращающихъ изомеровъ. Слѣдовательно, по отношенію къ такому растворителю оптическіе антиподы должны вести себя, какъ обыкновенные изомеры, т.-е. имѣть различную растворимость. Это показали Киппингъ и Попе на *Na*-аммонійной соли виноградной кислоты. При дробной кристаллизаціи изъ раствора декстрозы (правовращающая) значительно преобладала въ первыхъ фракціяхъ правовращающая соль.

Третій методъ раздѣленія Пастёра основывается на дѣятельности микроорганизмовъ. Если, напримѣръ, въ очень разведенный растворъ молочной кислоты, прибавить необходимыя для бактеріи питательныя вещества, и посѣять культуру Bacillus acidi laevolactici, то вначалѣ недѣятельный растворъ мало-по-малу пріобрѣтаетъ лѣвое вращеніе, такъ какъ бактеріи превращаютъ правую кислоту въ другія вещества. Если внести споры одного вида плѣсневаго гриба Penicillium glaucum въ разведенный растворъ виноградной кислоты, то онѣ начинаютъ развиваться, и жидкость становится лѣвовращающей, такъ какъ грибъ разрушаетъ только правовращающую кислоту.

Принципъ этого метода одинаковъ съ предшествующимъ. Именно, микроорганизмы производятъ во время своего роста своеобразныя вещества, такъ наз. *энзимы*, которыя, еще не вполнѣ разъясненнымъ образомъ, разлагаютъ другія вещества. Эти энзимы оптически дѣятельны; слѣдовательно, ихъ неодинаковое дѣйствіе на оптическіе антиподы можно представлять себѣ аналогично выше разсмотрѣннымъ случаямъ.

197. Если какое-нибудь рацемическое тѣло жидко или газообразно, то оно состоитъ большею частью изъ смѣси обоихъ антиподовъ; мы видѣли это уже при виноградной кислотѣ и ея эфирахъ (195). Но когда оно кристаллизуется, то возможны три случая. Во-первыхъ, кристаллы могутъ быть сами по себѣ право- и лѣвовращающими, такъ что ихъ можно отдѣлить отборомъ. Въ такомъ случаѣ рацемическое вещество обозначаютъ, какъ *конгломератъ* антиподовъ.

Во-вторыхъ, можетъ быть дѣйствительное соединеніе правой и лѣвой модификаціи. Въ этомъ случаѣ имѣемъ *рацемическое соединеніе*. Образованіе его можно сравнить съ образованіемъ двойной соли, когда растворъ, содержащій двѣ соли, кристаллизуется при опредѣленныхъ условіяхъ.

Для третьяго случая также существуетъ аналогія съ кристаллизаціей смѣшанныхъ растворовъ солей. Дѣло въ томъ, что при этомъ иногда появляются кристаллы, заключающіе въ себѣ обѣ соли; но отношеніе этихъ солей варіируетъ въ отдѣльныхъ кристаллахъ. Иногда соли могутъ кристаллизоваться въ

видѣ смѣси во всѣхъ пропорціяхъ; напротивъ того, во многихъ случаяхъ отношеніе можетъ измѣняться лишь въ опредѣленныхъ предѣлахъ. Путемъ такой совмѣстной кристаллизація солей образуются такъ наз. смѣшанные кристаллы; если это происходитъ у оптическихъ антиподовъ, то говорятъ о *псевдорацемическихъ смѣшанныхъ кристаллахъ*.

Что будетъ выкристаллизовываться изъ даннаго раствора или сплава рацемическаго вещества, конгломератъ, рацемическое соединеніе или псевдорацемическіе смѣшанные кристаллы, это можетъ зависѣть между прочимъ отъ температуры, при которой происходитъ кристаллизація. Мы познакомились съ однимъ примѣромъ этого уже при *Na*-аммонійной соли виноградной кислоты; выше 28° изъ раствора этой соли кристаллизуется соль виноградной кислоты (т.-е. рацемическое соединеніе), напротивъ того, ниже этой температуры выдѣляются отдѣльно сами по себѣ соли винныхъ кислотъ (т.-е. конгломератъ).

Bakhuis Roozeboom показалъ, какимъ образомъ можно различать три названныя категоріи тѣлъ. Въ случаѣ конгломерата это просто. Если приготовить насыщенный растворъ его, то онъ насыщенъ какъ относительно праповращающаго, такъ и лѣвовращающаго тѣла. Такой растворъ, естественно, недѣятеленъ. Если теперь прибавить твердаго лѣваго или праваго вещества и снова взбалтывать, то въ растворъ уже больше ничего не переходитъ, потому что онъ насыщенъ относительно прибавленнаго компонента. Слѣдовательно, количество растворенцаго вещества должно оставаться безъ измѣненія, и растворъ попрежнему долженъ быть недѣятельнымъ. Напротивъ того, если взято было рацемическое соединеніе, то, хотя первоначальный растворъ былъ насыщенъ относительно его, но нельзя сказать этого про двѣ дѣятельныя модификаціи. Значитъ, если къ такому насыщенному раствору прибавить лѣваго или праваго вещества, то общее количество растворенцаго вещества измѣняется и жидкость становится оптически дѣятельной. Не такъ просто иногда узнать, имѣемъ ли мы дѣло съ псевдорацемическими смѣшанными кристаллами.

Окси-кислоты высшей основности.

198. Изъ нихъ слѣдуетъ упомянуть только весьма распространенную въ растительномъ царствѣ *лимонную кислоту*, $C_6H_8O_7$, которая была найдена также въ коровьемъ молокѣ. Она добывается изъ сока не вполнѣ зрѣлыхъ лимоновъ, въ которыхъ находится ея до 6—7%. Особенностью ея трехкальціевой соли—легко растворяться въ холодной водѣ и очень мало въ кипящей — пользуются для выдѣленія кислоты изъ лимоннаго сока; затѣмъ изъ этой соли выдѣляютъ свободную кислоту дѣйствіемъ сѣрной кислоты.

Другой техническій способъ приготовленія основывается на томъ, что два плѣсневыхъ гриба (Citromyces Pfefferianus и C. glaber) въ процессѣ броженія образуютъ значительныя количества лимонной кислоты изъ глюкозы или тростниковаго сахара.

Синтетически она можетъ получаться слѣдующимъ путемъ, который разрѣшаетъ также вопросъ о ея структурѣ. Исходятъ изъ симметричнаго дихлоргидрина $CH_2Cl.CHOH.CH_2Cl$ (**162**), переводя его окисленіемъ въ симметричный дихлорацетонъ. Съ помощью реакціи съ ціанистымъ каліемъ отсюда получается $CH_2Cl.C{\begin{matrix}/OH\\-CH_2Cl\\ \backslash CN\end{matrix}}$, а омыленіемъ послѣдняго—оксикислота $CH_2Cl.C{\begin{matrix}/OH\\-CH_2Cl\\ \backslash COOH\end{matrix}}$. Обрабатывая ее ціа-

кпстымъ каліемъ, получаютъ соединеніе съ $2CN$, которое при омыленіи дастъ лимонную кислоту:

$$\begin{array}{l} CH_2.CN \\ | \quad \diagup OH \\ C \langle \\ | \quad \diagdown CO_2H \\ CH_2.CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ | \quad \diagup OH \\ C \langle \\ | \quad \diagdown CO_2H \\ CH_2.CO_2H. \end{array}$$

Алкогольная функція лимонной кислоты видна въ томъ, что при обработкѣ ея трехэтильнаго эфира хлористымъ ацетиломъ образуется ацетильное производное.

Лимонная кислота кристаллизуется съ одной молекулой воды въ видѣ прозрачныхъ кристалловъ, которые легко растворяются въ водѣ и алкоголѣ. Если выпаривать водный растворъ до температуры 130^0, то при охлажденіи выдѣляется безводная кислота въ безцвѣтныхъ кристаллахъ съ т. пл. 153^0. Она служитъ для приготовленія прохладительныхъ напитковъ и въ качествѣ медикамента; примѣняется также въ ситцепечатаніи.

Амидокислоты.

199. Амидокислотами называютъ кислоты, въ которыхъ водородъ, находящійся при углеродѣ, замѣщенъ амидной группой. Онѣ имѣютъ физіологическое значеніе, такъ какъ многія изъ нихъ появляются, въ качествѣ продуктовъ распада бѣлковыхъ веществъ, и нѣкоторыя встрѣчаются также въ природѣ. Синтетически онѣ могутъ быть приготовлены различнымъ образомъ:

1) Аналогично аминамъ: дѣйствіемъ амміака на галоидо-замѣщенныя жирныхъ кислотъ:

$$H_2N.\boxed{H + Cl}H_2C.COOH = H_2N.CH_2.CO_2H + HCl;$$

2) возстановленіемъ кислотныхъ оксимовъ съ помощью амальгамы натрія:

$$R.C{=}NOH.CO_2H + 4H \;=\; R.CHNH_2.CO_2H + H_2O.$$

Въ этой реакціи мы имѣемъ, слѣдовательно, средство переводить кетонокислоты въ амидокислоты.

3) α-амидокислоты образуются дѣйствіемъ амміака на ціангидрины альдегидовъ или кетоновъ и послѣдующимъ омыленіемъ нитрильной группы, напримѣръ:

$$CH_3.C\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{array} \longrightarrow CH_3.C\begin{array}{l}\diagup H\\ - OH\\ \diagdown CN\end{array} + NH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3.C\begin{array}{l}\diagup H\\ - NH_2\\ \diagdown CN\end{array} \longrightarrow CH_3.C\begin{array}{l}\diagup H\\ - NH_2\\ \diagdown CO_2H.\end{array}$$

Въ амидокислотахъ совмѣщаются двѣ противоположныя функціи въ одной молекулѣ; онѣ образуютъ соли какъ съ кислотами, такъ и

съ основаніями, значитъ, сами онѣ являются и кислотами и основаніями.

Замѣщеніе водородовъ амидной группы на радикалы даетъ амидокислоты болѣе сложнаго состава. Съ хлорангидридами, напримѣръ, онѣ образуютъ, какъ при дѣйствіи аммiака, амиды кислотъ, съ тѣмъ только различіемъ, что въ нихъ одинъ водородъ амидной группы оказывается замѣщеннымъ:

$$R.CO|\overline{Cl+H}|NH.CH_2.CO_2H = R.CO.NH.CH_2.COOH + HCl.$$

Такимъ образомъ, тѣла послѣдняго рода являются одновременно амидами кислотъ и амидокислотами.

Извѣстны также различныя амидокислоты, въ которыхъ амидный водородъ замѣщается радикаломъ. Онѣ получаются въ томъ случаѣ, если на галоидозамѣщенныя кислоты дѣйствовать не аммiакомъ, а аминами, напримѣръ:

$$(CH_3)_2N|\overline{H+Cl}|CH_2.CO_2H = (CH_3)_2N.CH_2.CO_2H + HCl.$$

У амидокислотъ повторяется большинство реакцій аминовъ. Такъ, напримѣръ, съ азотистой кислотой, образуются оксикислоты подобно тому, какъ алкоголи получаются изъ первичныхъ аминовъ.

У амидокислотъ повторяются тѣ же самыя характерныя различія, которыя обусловливаются положеніемъ амидогруппы относительно карбоксила, какъ это мы имѣли случай наблюдать у окси- и галоидопроизводныхъ кислотъ (**178** и **183**). α-амидокислоты, выдѣляя двѣ молекулы воды изъ двухъ молекулъ кислоты, легко даютъ амидо-ангидриды:

$$\begin{matrix} CH_2.NH|H \quad HO|OC \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO|OH \qquad H|HN\,CH_2 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} CH_2.NH.OC \\ | \qquad\qquad | \\ CO \;.\; HNCH_2 \end{matrix}.$$

β амидокислоты легко отщепляютъ аммiакъ, съ образованіемъ ненасыщенныхъ кислотъ. Такъ, напримѣръ, β-амидопропіоновая кислота (получается изъ β-іодпропіоновой кислоты нагрѣваніемъ съ аммiакомъ) даетъ акриловую кислоту:

$$CH_2|\overline{NH_2}|C|\overline{H}\,H.CO_2H = NH_3 + CH_2 : CH.CO_2H.$$

Наконецъ, γ-амидокислоты, подобно γ-оксикислотамъ, образуютъ внутренніе ангидриды, которые, по аналогіи съ лактонами, получили названіе *лактамовъ*:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ NH|H \qquad\qquad OH| \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_2CH_2.CH_2.CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ NH \text{———————} \end{matrix}$$

γ-амидомасляная к. лактамъ γ-амидомасляной к.

Эфиры амидокислотъ могутъ получаться обыкновеннымъ методомъ, т.-е., если въ растворъ кислотъ въ абсолютномъ алкоголѣ про-

пускать хлористый водородъ (**94**). При этомъ сперва образуются хлористоводородныя соединенія эфировъ (напримѣръ, $HCl.H_2NCH_2.CO_2C_2H_5$, HCl-этиловый эфиръ гликоколя), потому что амидогруппа въ этихъ эфирахъ обладаетъ своими обыкновенными основными свойствами. Сами эфиры готовятся изъ этихъ солей такимъ образомъ, что водный растворъ ихъ обрабатываютъ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали при низкой температурѣ, и жидкость прямо экстрагируютъ эфиромъ. Э. Фишеръ показалъ, что эти эфиры очень удобны для очищенія и раздѣленія амидокислотъ, а это опять имѣетъ большую важность для химіи протеиновыхъ веществъ, потому что они какъ при дѣйствіи основаній, такъ и кислотъ, даютъ, въ качествѣ самыхъ существенныхъ продуктовъ распада, цѣлый рядъ амидокислотъ.

Отдѣльные члены.

200. *Гликоколь*, амидоуксусная кислота, $CH_2NH_2.CO_2H$. Это соединеніе, которое благодаря своему сладкому вкусу носитъ названіе клеевого сахара, можетъ быть приготовлено кипяченіемъ клея съ разведенной сѣрной кислотой или баритовой водой. Иногда готовятъ его также изъ *гиппуровой кислоты*, встрѣчающейся въ лошадиной мочѣ. Послѣдняя представляетъ собой гликоколь, въ которомъ водородъ амидной группы замѣщается бензоильнымъ остаткомъ $C_6H_5.CO$; поэтому она имѣетъ формулу $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H$. Если кипятить гиппуровую кислоту съ разведенными кислотами, то она претерпѣваетъ, подобно всѣмъ амидокислотамъ, расщепленіе съ поглощеніемъ воды; значитъ, въ данномъ случаѣ образуется бензойная кислота и гликоколь:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ OH \end{matrix}\Big| \begin{matrix} NH.CH_2.CO_2H \\ H \end{matrix} = \underset{\text{бензойная к.}}{C_6H_5.COOH} + \underset{\text{гликоколь.}}{NH_2.CH_2.CO_2H.}$$

Синтетически гликоколь готовится изъ монохлоруксусной кислоты и амміака.

Гликоколь—твердое, кристаллическое вещество, плавится при 232° съ разложеніемъ и въ водѣ растворяется очень легко, въ абсолютномъ алкоголѣ не растворяется. Характерна для гликоколя, какъ и вообще для многихъ амидокислотъ, трудно растворимая въ водѣ и хорошо кристаллизующаяся мѣдная соль, которая получается кипяченіемъ раствора гликоколя съ углекислой мѣдью; она кристаллизуется съ одной молекулой кристаллизаціонной воды:

$$(NH_2.CH_2.CO_2)_2Cu + H_2O.$$

Бетаинъ, $C_5H_{11}O_2N + H_2O$, есть производное триметилгликоколя; онъ найденъ въ сокѣ сахарной свекловицы и накопляется въ патокѣ при фабрикаціи сахара. Это соединеніе представляютъ себѣ большей частью, какъ внутреннюю аммонійную соль:

$$\begin{matrix} (CH_3)_3N.CH_2.CO \\ | \qquad\qquad | \\ O\,\boxed{H \quad OH} \end{matrix},$$

и подтверждаютъ такое представленіе на основаніи образованія бетаина изъ триметиламина присоединеніемъ къ нему монохлоруксусной кислоты:

$$(CH_3)_3N + Cl.CH_2.CO_2H = (CH_3)_3N.CH_2.CO \atop {\quad | \qquad O \atop |Cl \quad H|},$$

что происходитъ совершенно аналогично присоединенію галоидныхъ алкиловъ къ третичнымъ аминамъ съ образованіемъ солей аммоніевыхъ основаній. Онъ кристаллизуется въ крупныхъ кристаллахъ съ одной молекулой воды, которая выдѣляется выше 100^0, а также при стояніи надъ сѣрной кислотой. При нагрѣваніи бетаинъ распадается съ образованіемъ триметиламина.

Многіе третичные амины способны давать соединенія, которыя по своей структурѣ соотвѣтствуютъ бетаину, т.-е., являются внутренними солями аммоніевыхъ основаній. Они вообще обозначаются, какъ бетаины.

Аланинъ или α-амидопропіоновая кислота, $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$, получается синтетически дѣйствіемъ амміака на α-хлорпропіоновую кислоту.

Лейцинъ, α-амидоизобутилуксусная к., $C_4H_9.CH(NH_2).CO_2H$, образуется вмѣстѣ съ гликоколемъ при разложеніи бѣлковъ кислотами или щелочами и при гніеніи. Синтетически онъ получается изъ амміачнаго соединенія изовалерьяноваго альдегида и синильной кислоты и омыленіемъ образовавшагося нитрила:

$$(CH_3)_2.CH.CH_2.\overset{H}{C} - |OH + H|CN \longrightarrow (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2)CO_2H.$$
$$\searrow NH_2$$

изовалер.-альдегидамміакъ — лейцинъ

Полученный изъ бѣлковыхъ веществъ лейцинъ оптически дѣятеленъ; его формула заключаетъ въ себѣ, какъ видно, одинъ асимметрическій углеродный атомъ.

При расщепленіи растительныхъ веществъ получается также *изолейцинъ*, имѣющій формулу $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH.CH(NH_2).CO_2H$. Строеніе его доказано синтезомъ изъ оптически дѣятельнаго амиловаго алкоголя, который былъ окисленъ въ соотвѣтствующій альдегидъ; затѣмъ альдегидъ, по методу 199, 3, далъ амидокислоту, тождественную съ изолейциномъ.

Эрлихъ показалъ, что сивушное масло, получающееся, какъ побочный продуктъ при алкогольномъ броженіи, образуется не изъ сахаровъ, но изъ лейцина и изолейцина. Эти вещества берутъ начало изъ бѣлковыхъ веществъ (зерно, картофель и другія исходныя вещества), которыя находятся въ бродящихъ жидкостяхъ. Именно, Эрлихъ нашелъ, что при перебраживаніи сахара чистой культурой въ присутствіи лейцина образуется изобутилкарбинолъ, а въ присутствіи изолейцина — оптически дѣятельный амиловый алкоголь, которые являются главными составными частями сивушнаго масла.

Аспарагинъ часто встрѣчается въ растительномъ царствѣ, и особенно въ прорастающихъ сѣменахъ бобовыхъ, въ стебляхъ спаржи и пр. Такъ, прорастающія сѣмена лупина содержатъ 20—30% этого соедине-

нія, если вычислить на сухой матеріалъ. Его можно разсматривать, какъ полуамидъ (165) амидоянтарной кислоты $CO_2H.CH(NH_2).CH_2.CONH_2$, потому что при омыленіи онъ переходитъ въ *амидоянтарную кислоту, аспарагиновую кислоту*, $CO_2H.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$, строеніе которой узнаютъ по реакціи съ азотистой кислотой, при чемъ образуется яблочная кислота. Полученный изъ сѣмянъ аспарагинъ иногда бываетъ правовращающимъ, большей же частью, лѣвовращающимъ. Послѣдній лишенъ вкуса, напротивъ того, правовращающій аспарагинъ имѣетъ сладкій вкусъ.

Гомологомъ аспарагина, который встрѣчается также въ прорастающихъ сѣменахъ, является *глютаминъ*. Это есть полуамидъ α-амидоглутаровой кислоты.

При расщепленіи бѣлковъ кислотами, кромѣ моноамидокислотъ, получаются также диамидокислоты, изъ которыхъ здѣсь можно упомянуть отдѣльныхъ представителей.

Лизинъ, $C_6H_{14}N_2O_2$, разлагается, при гніеніи на кадаверинъ или пентаметилендиаминъ (162); такъ какъ лизинъ содержитъ карбоксильную группу, то на основаніи этого расщепленія становится вѣроятной формула

$$NH_2.CH_2(CH_2)_3CH\begin{cases}NH_2\\CO_2H,\end{cases}$$

по которой это есть α-ε-диамидокапроновая кислота.

Э. Фишеръ доказалъ эту формулу синтезомъ. Для этого онъ дѣйствовалъ γ-хлорбутиронитриломъ на натріевое производное малоноваго эфира, причемъ образуется γ-ціанпропил-малоновый эфиръ:

$$(CO_2C_2H_5)_2.CH\boxed{Na + Cl}CH_2.CH_2.CH_2.CN \longrightarrow (CO_2C_2H_5)_2.CH(CH_2)_3.CN.$$

γ-хлорбутиронитрилъ. γ-ціанпропил-малоновый эфиръ.

Изъ этого эфира, при дѣйствіи азотистоэтиловымъ эфиромъ и алкоголятомъ *Na*, удаляется карбэтоксильная группа ($CO_2.C_2H_5$) и получается *Na*-соль оксима

$$NC.CH_2.CH_2.CH_2.C:(NOH).CO_2C_2H_5.$$

Если возстановлять этотъ оксимъ натріемъ и алкоголемъ, то одновременно группа NOH переходитъ въ NH_2 и ціановая группа въ CH_2NH_2; въ результатѣ образуется $CH_2NH_2(CH_2)_3.CHNH_2.CO_2H$, т. е., недѣятельный лизинъ.

Орнитинъ — ближайшій низшій гомологъ лизина; онъ имѣетъ формулу $C_5H_{12}N_2O_2$ или $H_2N(CH_2)_3CH(NH_2).CO_2H$; при разложеніи бактеріями онъ даетъ путресцинъ (тетраметилендиаминъ), см. 162. Строеніе его было доказано синтезомъ, произведеннымъ Э. Фишеромъ (ср. 328).

201. Дѣйствіемъ азотистой кислоты на этиловый эфиръ гликоколя Курціусъ получилъ своеобразное желтое масло съ характернымъ запахомъ, которое при нагрѣваніи взрываетъ. Оно имѣетъ составъ $C_4H_6N_2O_2$; структурная формула признана для него слѣдующая:

$$C_2H_5O_2C.CH_2NH_2 + HNO_2 = C_2H_5O_2.C.C\begin{cases}N\\ \| \\ N\end{cases} + 2H_2O.$$
$$\quad H$$

Это соединеніе получило названіе ***диазоуксусный эфиръ***. Структура его вытекаетъ, между прочимъ изъ того, что оба атома азота способны замѣщаться

двумя одноэначными группами или элементами. При нагрѣванiи съ водой образуется, напримѣръ, *эфиръ гликолевой к.*

$$C_2H_5O_2C.C\langle^{\displaystyle \left|\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right|}_{H} + {H \atop OH} = C_2H_5O_2C.CH {H \atop OH} + N_2.$$

Одинаковымъ образомъ съ соляной кислотой образуется монохлоруксусный эфиръ и съ iодомъ дiiодуксусный эфиръ. Водородъ группы CHN_2 способенъ замѣщаться металлами. Напримѣръ, натрiй растворяется въ диазоуксусномъ эфирѣ съ выдѣленiемъ водорода.

Многозначные (многоатомные) альдегиды и кетоны. Галоидныя соединенiя альдегидовъ и кетоновъ.

202. Изъ *диальдегидовъ* слѣдуетъ указать лишь простѣйшiй представитель, *глiоксаль*, соединенiе двухъ альдегидныхъ группъ:

$$C\langle^{H}_{O}-C\langle^{H}_{O}.$$

Это соединенiе получается слѣдующимъ путемъ: въ высокiй стеклянный цилиндръ наливаютъ крѣпкой азотной кислоты, на нее наливаютъ слой воды, а еще выше, осторожно, слой алкоголя, при чемъ нужно заботиться о томъ, чтобы отдѣльные слои не смѣшивались. Какъ азотная кислота, такъ и алкоголь диффундируютъ въ воду, въ которой происходитъ постепенное окисленiе алкоголя въ глiоксаль съ одновременнымъ образованiемъ гликолевой и щавелевой кислотъ.

Глiоксаль образуетъ безцвѣтную аморфную массу, которая, заключая еще въ себѣ воду, легко растворяется въ водѣ, но почти совершенно высушенная (in vacuo при 110^0-120^0) лишь очень медленно снова переходитъ въ растворъ. Строенiе глiоксаля, какъ двойного альдегида, можно узнать по соединенiю съ двумя молями кислаго сѣрнистокислаго натрiя и по образованiю дioксима. Затѣмъ, онъ обнаруживаетъ также другiя реакцiи альдегидовъ, напримѣръ, образованiе серебрянаго зеркала. Поглощая два пая кислорода, глiоксаль переходитъ въ щавелевую кислоту, по отношенiю къ которой онъ является диальдегидомъ. При обработкѣ ѣдкимъ кали изъ глiоксаля получается гликолевая кислота; при этомъ одна альдегидная группа возстановляется, другая окисляется. Можно представлять, что это совершается съ поглощенiемъ воды по схемѣ:

$$C\frac{H}{O}C\frac{H}{O} + H_2O = CH_2OH.COOH.$$

Диальдегидъ янтарной к., $C\frac{H}{O}.CH_2.CH_2.C\frac{H}{O}$, полученъ Гаррисомъ окисленiемъ диаллила, въ растворѣ хлороформа, озономъ. Диаллилъ $CH_2:CH.CH_2-CH_2.CH:CH_2$ даетъ продуктъ присоединенiя $\underbrace{CH_2.CH}_{O_3}.CH_2-CH_2.\underbrace{CH.CH_2}_{O_3}$; значитъ, каждая двойная связь присоединяетъ одну молекулу озона. Этотъ диозонидъ представляетъ собой сиропообразную, взрывчатую жидкость, которая при постепенномъ нагрѣванiи съ водой разлагается съ образованiемъ названнаго диальдегида.

Гаррисъ приготовилъ цѣлый рядъ такихъ *озонидовъ*, при чемъ двойная связь всегда, какъ въ данномъ случаѣ, присоединяетъ O_3. Водой озониды разлагаются вообще по схемѣ

$$>C-C< + H_2O = >CO + OC< + H_2O_2.$$
$$\quad \diagdown\diagup$$
$$\quad O_3$$

Въ этихъ озонидахъ и ихъ послѣдующемъ расщепленіи водой имѣется превосходное средство для опредѣленія положенія двойныхъ связей. Такъ, напр., она опредѣлена была для олеиновой кислоты, и тѣмъ самымъ подтвердилась формула, указанная въ **144**.

Д и к е т о н ы.

203. Способы образованія и свойства этихъ тѣлъ различны, въ зависимости отъ разстоянія карбонильныхъ группъ. Извѣстны 1.2-дикетоны, $-\overset{1.}{C}O.\overset{2.}{C}O-$; 1.3-дикетоны, $-\overset{1.}{C}O.\overset{2}{C}H_2.\overset{3.}{C}O-$; 1.4 — дикетоны съ группой $-\overset{1.}{C}O.\overset{2.}{C}H_2.\overset{3.}{C}H_2.\overset{4.}{C}O-$ и т. д.

1.2-дикетоны. Слѣдовало бы думать, что эти соединенія должны были бы искусственно получаться отщепленіемъ хлора отъ хлорангидридовъ съ помощью натрія:

$$R.CO\boxed{Cl + Na_2 + Cl}OC.R,$$

но это нельзя осуществить. Впрочемъ, удалось приготовить 1.2-дикетоны инымъ путемъ. Если къ кетону прибавить азотистоамиловаго эфира и немного соляной кислоты, то одна группа CH_2 превращается въ $C=NOH$:

$$\begin{array}{ccc} R.CO.C\boxed{H_2}.R' & & R.CO.C.R' \\ \boxed{O} & \longrightarrow & \| \\ NOC_5H_{11} & & NOH \end{array}$$

Такія соединенія называютъ *изонитрозокетонами*. При кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотой оксимная группа отщепляется въ формѣ гидроксиламина, и образуется дикетонъ. Этимъ путемъ могутъ получаться также соединенія, которыя одновременно являются кетономъ и альдегидомъ, *кетоальдегиды* съ группой $-CO.C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown\!\!= O\end{matrix}$.

Діацетилъ, $CH_3.CO.CO.CH_3$, получается указаннымъ способомъ изъ метилэтилкетона. Онъ представляетъ собой желтую жидкость съ острымъ сладковатымъ запахомъ и растворяется въ водѣ. Пары его имѣютъ цвѣтъ хлора. Точка кипѣнія 88°, уд. вѣсъ 0.973 при 20°. Онъ относится, вполнѣ какъ вещество съ двумя карбонильными группами: присоединяетъ 2 моля HCN и даетъ моно-или диоксимъ и т. д. Что двѣ карбонильныя группы дѣйствительно стоятъ рядомъ другъ съ другомъ, показываетъ дѣйствіе перекиси водорода, благодаря которому діацетилъ легко и количественно можетъ быть переведенъ въ 2 моля уксусной кислоты:

$$\begin{array}{c} CH_3.CO\!\mid\!CO.CH_3 \\ +\ OH\!\mid\!-\ OH \end{array} = 2CH_3.COOH.$$

1.3 - дикетоны образуются по методу конденсаціи, открытому **Клайзеномъ** и **Вислиценусомъ** и имѣющему весьма общее

приложеніе. Въ качествѣ конденсирующаго средства при этомъ употребляется этилатъ натрія. Если смѣшать его съ какимъ нибудь сложнымъ эфиромъ, то при этомъ образуется продуктъ присоединенія:

$$R.C\begin{matrix}O\\OC_2H_5\end{matrix}+\begin{matrix}Na\\OC_2H_5\end{matrix}=R.C\begin{cases}ONa\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}.$$

На такой продуктъ присоединенія кетонъ $R_1.CO.CH_3$ дѣйствуютъ затѣмъ своей метильной группой такимъ образомъ, что выдѣляются 2 моля алкоголя съ образованіемъ нѣкотораго продукта конденсаціи:

$$R.C\begin{cases}ONa\\OC_2H_5+H\\OC_2H_5+H\end{cases}CH.CO.R'=R.C\begin{matrix}ONa\\=CH.CO.R'\end{matrix}+2C_2H_6O.$$

Если этотъ продуктъ конденсаціи обработать какой нибудь разведенной кислотой, то Na замѣщается H. Черезъ это, согласно структурной формулѣ, должно было бы образоваться сначала тѣло, имѣющее гидроксилъ при углеродѣ съ двойной связью. Однако мы видѣли (**136**), что вообще такія тѣла непрочны, а группировка $-C\begin{matrix}OH\\=CH\end{matrix}-$ почти всегда сама собой переходитъ въ $-CO-CH_2-$. Также и здѣсь: изъ $R.C\begin{matrix}OH\\=CH.CO.R'\end{matrix}$ выходитъ $R.CO-CH_2-CO.R'$, т.-е., 1.3-дикетонъ.

Другой методъ приготовленія 1.3-дикетоновъ состоитъ въ дѣйствіи хлорангидридовъ на Na-соединенія гомологовъ ацетилена:

$$\underset{Na\text{-соед. } n\text{-амилацетилена.}}{CH_3(CH_2)_4.C\equiv C\,Na}+\underset{\text{хл. ацетилъ.}}{Cl\,OC.CH_3}\longrightarrow CH_3(CH_2)_4.C\equiv C.COCH_3.$$

Если обработать образовавшійся кетонъ концентрированной сѣрной кислотой, то онъ поглощаетъ воду и получается дикетонъ:

$$\begin{matrix}CH_3(CH_2)_4.C\equiv C.COCH_3\\+O\quad H_2\end{matrix}=CH_3(CH_2)_4.CO.CH_2.CO.CH_3.$$

Въ этихъ дикетонахъ водородъ способенъ замѣщаться металлами. Они обнаруживаютъ характеръ слабыхъ кислотъ; однако, константа диссоціаціи, напримѣръ, для $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$, *ацетилацетона*, оказывается весьма мала. Такъ какъ здѣсь одна метиленовая группа находится подъ вліяніемъ двухъ отрицательныхъ остатковъ (CO), то правильно допустить, что водороды именно этой группы способны замѣщаться металлами. Это вытекаетъ также изъ того, что только два H-атома могутъ быть замѣщены; если бы это свойство принадлежало водородамъ двухъ метильныхъ группъ, то нельзя было бы понять, почему не могутъ замѣщаться всѣ шесть водородовъ, такъ какъ они вполнѣ одинаково связаны въ молекулѣ.

Ацетилацетонъ, согласно вышеприведенной реакціи, получается конденсаціей уксуснаго эфира и ацетона. Онъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость, съ пріятнымъ запахомъ, кипящую при 137° съ уд. вѣсомъ 0.979 при 15°.

При кипяченіи съ водой онъ расщепляется на ацетонъ и уксусную кислоту и, такимъ образомъ, представляетъ новый примѣръ непрочности соединеній, въ которыхъ при углеродѣ накопляется избытокъ отрицательныхъ группъ.

Изъ металлическихъ соединеній ацетилацетона можно назвать трудно растворимую въ водѣ мѣдную соль $(C_5H_7O_2)_2Cu$, и летучую соль алюминія, для которой Комбъ опредѣлилъ плотность пара и вывелъ формулу $Al(C_5H_7O_2)_3$; въ этой соли алюминій является трехзначнымъ элементомъ.

Металлическія соединенія дикетоновъ обладаютъ свойствами, рѣзко отличающими ихъ отъ обыкновенныхъ солей. Многія изъ нихъ растворимы въ бензолѣ, хлороформѣ и другихъ органическихъ жидкостяхъ, чего не бываетъ у настоящихъ солей. Водный растворъ ихъ проводитъ электрическій токъ лишь очень слабо. Они не обнаруживаютъ, или же только очень медленно, обычныя реакціи металловъ-іоновъ. Въ водномъ растворѣ, хотя въ случаѣ соединеній окиси желѣза и глинозема и основаніе и кислота очень слабы, они не расщепляются гидролитически, потому что диффундируютъ черезъ пергаментную бумагу безъ разложенія. Поэтому они имѣютъ очень много сходства съ ціанистой ртутью, у которой, благодаря почти полному отсутствію іонизаціи, также нельзя отыскать свойствъ обыкновенныхъ солей.

1.4-дикетоны. Какъ примѣръ этого класса соединеній, можно назвать *ацетонилацетонъ*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, полученіе котораго будетъ указано позднѣе (**235**). Онъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ запахомъ, темп. кип. 194° и удѣльн. вѣсъ 0.970 при 21°. Изъ этого и другихъ 1.4-дикетоновъ можно получать различныя соединенія съ замкнутой цѣпью углеродовъ, о чемъ позже будетъ сообщено болѣе подробно (**391—393**).

Галоидозамѣщенные альдегиды.

204. Среди нихъ одно соединеніе имѣетъ большое значеніе для медицины, именно *хлораль* или *трихлоруксусный альдегидъ*, $CCl_3.C{\overset{O}{\underset{H}{}}}$, который кристаллизуется съ 1 молемъ воды и примѣняется, подъ названіемъ хлоральгидрата, какъ снотворное средство. Хлораль готовятъ технически, пропуская тщательно высушенный хлоръ въ абсолютный этиловый алкоголь, который вначалѣ нужно хорошо охлаждать; черезъ нѣсколько дней реакція замедляется; тогда доводятъ температуру постепенно сперва до 60°, затѣмъ до 100°. Пропусканіе хлора продолжаютъ до насыщенія алкоголя. Теченіе реакціи можно представить себѣ въ слѣдующемъ видѣ. Сперва изъ алкоголя образуется альдегидъ, который послѣдовательно переходитъ въ ацеталь, дихлорацеталь и трихлорацеталь. Послѣднее изъ названныхъ соединеній переводится въ хлоральалкоголятъ, $CCl_3.CH\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$, дѣйствіемъ образовавшейся соляной кислоты. Нѣкоторыя изъ указанныхъ здѣсь промежуточныхъ продуктовъ удалось изолировать, напримѣръ, дихлорацеталь:

$$CH_3.CH_2.OH+Cl_2 = CH_3.CH\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}+HCl = CH_3.C\begin{cases}H\\O\end{cases}+2\,HCl;$$

альдегидъ

$$CH_3.HC\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow CHCl_2.HC\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow$$

ацеталь дихлорацеталь

$$CCl_3.HC\begin{matrix}OC_2H_5\\|OC_2H_5 + Cl|H\end{matrix} \longrightarrow CCl_3.HC\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}.$$

трихлорацеталь хлоральалкоголятъ

Конечный продуктъ хлорированія, хлоральалкоголятъ, кристаллическая масса. Изъ него получаютъ, дѣйствіемъ концентрированной сѣрной кислоты, хлораль $CCl_3.CHO$, въ видѣ маслянистой жидкости съ очень рѣзкимъ запахомъ. Она кипитъ при 97° и имѣетъ уд. вѣсъ 1.512(20°). Если обработать эту жидкость водой, то образуется съ значительнымъ повышеніемъ температуры кристаллическое соединеніе, хлоральгидратъ, которому придаютъ формулу $CCl_3.CH(OH)_2$, потому что оно показываетъ уже не *всѣ* реакціи альдегида. Такъ, напримѣръ, оно не окрашиваетъ въ красный цвѣтъ фуксиносѣрнистой кислоты. Слѣдовательно, въ этомъ соединеніи мы имѣемъ одно изъ немногихъ тѣлъ съ двумя группами OH при *одномъ* углеродѣ. Структура хлораля вытекаетъ изъ того, что онъ показываетъ обыкновенныя реакціи альдегида. Такъ, напримѣръ, съ аммiачнымъ растворомъ серебра онъ даетъ зеркало серебра. Азотной кислотой окисляется въ трихлоруксусную кислоту.

Щелочныя жидкости расщепляютъ его уже при обыкновенной температурѣ на хлороформъ и муравьиную кислоту:

$$\begin{matrix}CCl_3|C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} = CCl_3H + HCOOH.\\+\\H|OH\end{matrix}$$

Такъ какъ приготовленный такимъ образомъ хлороформъ отличается значительной чистотой, то этотъ способъ примѣняется при полученіи хлороформа для фармацевтическихъ цѣлей.

Образованіе хлороформа изъ хлораля дѣйствіемъ щелочныхъ жидкостей дало поводъ произвести опыты примѣненія хлораля въ качествѣ снотворнаго средства, въ разсчетѣ, что кровь своей щелочной реакціей будетъ отщеплять изъ хлораля хлороформъ и, такимъ образомъ, послѣдній самъ собой будетъ образоваться въ тѣлѣ. Либрейхъ нашелъ, что, на самомъ дѣлѣ, хлораль производитъ ожидаемое дѣйствіе; однако, позднѣйшіе опыты показали, что дѣйствіе хлораля основано *не* на образованіи хлороформа, такъ какъ хлораль оставляетъ тѣло въ формѣ очень сложнаго соединенія.

Галоидозамѣщенные кетоны.

205. Съ однимъ примѣромъ этого класса тѣлъ мы уже познакомились въ симметрическомъ дихлорацетонѣ $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$ (198). Прямымъ хлорированіемъ ацетона получаются различные замѣщенные кетоны, изъ которыхъ нѣкоторые имѣютъ весьма рѣзкій запахъ.

Альдегидо- и кетоноалкоголи (углеводы, сахара).

206. Альдегидо- и кетоноалкоголи называются „сахарами", если они *содержатъ характерную группу* $-CHOH.CO-$, т. е., одну карбо-

нильную группу, связанную съ тѣмъ углероднымъ атомомъ, при которомъ имѣется гидроксильная группа. Сахара раздѣляются на двѣ главныя группы.

Одна группа обнимаетъ тѣ виды, которые гидролитически могутъ быть расщеплены на болѣе простыя тѣла, обладающія еще всѣми свойствами сахаровъ. Они называются *полиозами*. Другая группа соединяетъ въ себѣ всѣ виды, которые указаннымъ путемъ не могутъ дальше расщепляться на сахара. Они называются *монозами*. Мы начнемъ разсмотрѣніе сахаровъ съ послѣдней группы.

Номенклатура монозъ и ихъ производныхъ. Общія свойства.

207. Если монозы представляютъ собой альдегиды, то говорятъ объ *альдозахъ*, если же это—кетоны, то—о *кетозахъ*. Для того, чтобы указать число углеродовъ въ молекулѣ, окончаніе „оза“ связываютъ съ соотвѣтствующимъ числительнымъ, напримѣръ, пентоза, гексоза, гептоза и т. д. Для обозначенія того, является ли соединеніе альдегидомъ или кетономъ, при этомъ прибавляютъ впереди „альдо-“ или „кето-“: *альдогексоза*, *кетогексоза*.

Если полиозы состоятъ изъ двухъ монозъ минусъ $1H_2O$, то ихъ называютъ *біозами*, напримѣръ, гексобіоза построена изъ двухъ молекулъ гексозы; если же полиозы состоятъ изъ трехъ монозъ минусъ $2H_2O$, то онѣ носятъ названіе *тріозъ*, напримѣръ, *гексотріоза* и т. д.

Альдозы, какъ альдегиды, могутъ быть переведены путемъ окисленія въ соотвѣтствующія одноосновныя кислоты. Такимъ образомъ изъ пентозъ образуются одноосновныя *пентоновыя кислоты*, изъ гексозъ—*гексоновыя кислоты* и т. д. Однако окисленіе можетъ итти дальше; формула альдозъ вообще — $CH_2.OH(CHOH)_nC{O \atop H}$ (см. ниже); группа CH_2OH также можетъ окисляться въ карбоксилъ, благодаря чему получаются двухосновныя кислоты. Кетозы, естественно, даютъ при окисленіи кислоты съ меньшимъ числомъ углеродовъ.

При возстановленіи (присоединеніе двухъ водородовъ) изъ альдозъ и кетозъ образуются соотвѣтствующіе алкоголи; такимъ образомъ изъ гексозы возстановленіемъ получается *гекситъ*, изъ пентозы—*пентитъ*, и т. д.

206. Извѣстны четыре реакціи, свойственныя всѣмъ монозамъ; двѣ изъ нихъ характерны и для альдегидовъ (**116**):

1) При нагрѣваніи съ аммiачнымъ растворомъ окиси серебра образуется серебряное зеркало.

2) При нагрѣваніи со щелочами монозы окрашиваются въ желтый цвѣтъ, затѣмъ бурѣютъ и осмоляются.

3) Щелочной растворъ мѣди (Фелинга или Оста, **192**) возстановляется при нагрѣваніи съ монозами.

4) Съ избыткомъ фенилгидразина, $C_6H_5NH—NH_2$, въ растворѣ разведенной уксусной кислоты при нагрѣваніи онѣ даютъ желтый мелко-кристаллическій осадокъ, нерастворимый въ водѣ, *осазонъ*. Образованіе осазоновъ протекаетъ слѣдующимъ образомъ:

Какъ выше было сказано, для сахаровъ характерна группа $-CHOH-CO-$.

Въ **112** было уже разсмотрѣно дѣйствіе фенилгидразина на карбонильную группу; съ выдѣленіемъ воды образуется гидразонъ:

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}\boxed{O + H_2}N.NHC_6H_5 = \overset{|}{\underset{|}{C}}=N.NHC_6H_5+H_2O.$$

Здѣсь одновременно дѣйствуетъ вторая молекула фенилгидразина на группу $\overset{|}{\underset{|}{C}}HOH$, при чемъ послѣдняя отдаетъ два водорода, которые расщепляютъ одну молекулу фенилгидразина на амміакъ и анилинъ:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH|NH_2 \\ H|H \end{matrix} = \underset{\text{анилинъ.}}{C_6H_5NH_2}+NH_3.$$

Значитъ, благодаря указанному выдѣленію двухъ водородовъ группа $-CHOH-$ превращается въ карбонилъ $-CO-$, который затѣмъ реагируетъ съ третьей молекулой фенилгидразина, образуя гидразонъ.

Слѣдовательно, изъ группы $\begin{matrix} | \\ CHOH \\ | \\ CO \\ | \end{matrix}$ образуется группа $\begin{matrix} | \\ C=N.NHC_6H_5 \\ | \\ C=N.NHC_6H_5 \\ | \end{matrix}$ *характерная для осазона.* Позднѣе будетъ показано, что оба остатка фенилгидразина, въ самомъ дѣлѣ, присоединяется къ двумъ сосѣднимъ углеродамъ. Осазоны имѣютъ большое значеніе для распознаванія монозъ; дѣло въ томъ, что монозы легко растворимы въ водѣ и въ присутствіи другихъ веществъ, напримѣръ, солей, очень трудно кристаллизуются, почему иногда не могутъ быть выдѣлены изъ своихъ растворовъ. Но благодаря превращенію въ осазоны, трудно растворимые въ водѣ, монозы удается выдѣлить изъ воднаго раствора. Тогда, опредѣляя точку плавленія, можно установить, какой именно изъ монозъ принадлежитъ полученный осазонъ, такъ какъ послѣдній легко можно получить въ чистомъ видѣ, перекристаллизовываніемъ изъ разведеннаго раствора пиридина (**386**).

Структура монозъ.

209. Теперь мы имѣемъ въ виду доказать структуру альдогексозъ; разъ она будетъ извѣстна, то этимъ даны вмѣстѣ съ тѣмъ структурныя формулы прочихъ монозъ, такъ какъ послѣднія стоятъ въ генетической связи съ гексозами. Структура вытекаетъ на основаніи слѣдующихъ данныхъ:

1) Молекулярная формула гексозъ есть $C_6H_{12}O_6$.

2) Въ ихъ молекулѣ находится одна карбонильная группа; онѣ являются альдегидами или кетонами, что вытекаетъ на основаніи при-

веденныхъ уже выше реакцій, именно, окисленія въ кислоту, возстановленія въ алкоголь и альдегидныхъ реакцій, затѣмъ еще на основаніи способности присоединять синильную кислоту.

3) Въ извѣстныхъ до сихъ поръ гексозахъ имѣется нормальная цѣпь изъ шести углеродовъ; потому что при возстановленіи онѣ даютъ гекситъ, который при дальнѣйшемъ возстановленіи *HJ*-кислотой при высокой температурѣ переходитъ въ *н*-вторичный іодистый гексилъ:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$$ (**160**).

Структура этого іодюра опредѣляется превращеніемъ въ соотвѣтствующій алкоголь и окисленіемъ его въ *н*-пропилацетонъ $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (такъ какъ при дальнѣйшемъ окисленіи этотъ кетонъ дастъ *н*-масляную кислоту и уксусную).

4) Гексозы имѣютъ пять гидроксильныхъ группъ. Если нагрѣвать гексозы съ уксуснымъ ангидридомъ (и небольшимъ количествомъ уксуснокислаго натрія или хлористаго цинка), то получается пентаацетильное производное.

Эти факты приводятъ къ слѣдующей структурной формулѣ альдогексозъ:

нормальная цѣпь углеродовъ $C-C-C-C-C-C$;

одна альдегидная группа $C-C-C-C-C-C{}^{H}_{O}$;

пять гидроксиловъ
$$\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}-C{}^{H}_{O}.$$

Теперь отъ молекулярной формулы $C_6H_{12}O_6$ остается еще шесть водородовъ, которые какъ разъ могутъ найти себѣ мѣсто, если всѣ углеродные атомы цѣпи связать между собой только простой связью; значитъ, формула альдогексозы:

$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-C{}^{H}_{O}.$$

Для кетогексозы совершенно аналогично находятъ:

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.CH_2OH,$$

при чемъ положеніе группы *CO* опредѣляется путемъ окисленія (**212**,2).

До нѣкоторой степени произвольно въ этихъ формулахъ только еще распредѣленіе гидроксиловъ (а также и водородовъ) между углеродами, потому что при этомъ рѣшающее значеніе имѣло лишь общее правило **155**, по которому каждый углеродъ, обыкновенно, связанъ только съ одной гидроксильной группой. Впрочемъ, можно привести болѣе убѣдительное доказательство того, что въ монозахъ нѣтъ двухъ группъ *OH*, связанныхъ съ однимъ углеродомъ. При возстановленіи гексозы, $C_6H_{12}O_6$, въ гекситъ, $C_6H_{14}O_6$, поглощаются два водорода. Это можетъ имѣть мѣсто только при кислородѣ, связанномъ двойной связью.

Слѣдовательно, и въ образовавшемся гекситѣ находились бы двѣ группы OH при одномъ углеродѣ, если бы это имѣло мѣсто въ гексозѣ. Но тѣла, содержащія двѣ OH-группы при одномъ углеродѣ, обладаютъ свойствами альдегидовъ или кетоновъ, такъ какъ легко отщепляютъ воду и переходятъ въ альдегиды или кетоны (**204**). Однако гекситы являются соединеніями исключительно алкогольнаго характера, они не обнаруживаютъ ни одной изъ реакцій, характерныхъ для альдегидовъ и кетоновъ. Значитъ, они не содержатъ двухъ группъ OH при одномъ углеродѣ, а потому этого не можетъ быть и у гексозъ.

Исключается также существованіе трехъ гидроксиловъ при конечномъ углеродѣ. Такія тѣла, если бы они появлялись, должны были бы отщеплять 1 моль воды и переходить въ кислоты: $-C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ (**86**).

Между тѣмъ монозы не обладаютъ кислотными свойствами; водный растворъ ихъ не проводитъ электрическаго тока, тогда какъ для кислоты со столькими гидроксильными группами слѣдовало бы ожидать значительно болѣе высокой константы диссоціаціи, нежели для насыщенной жирной кислоты съ тѣмъ же числомъ углеродовъ (**183**).

Впрочемъ, извѣстны соединенія углеводовъ съ основаніями, напримѣръ, съ известью или окисью стронція (*сахараты*). Поэтому, ихъ можно представлять себѣ, какъ алкоголяты.

Слѣдовательно, для структуры альдогексозъ остается только вышеуказанная формула. Такъ какъ для всѣхъ альдогексозъ имѣетъ силу вышеприведенное доказательство структуры, то онѣ *всѣ* должны обладать *одинаковой* структурной формулой. Слѣдовательно, ихъ изомерія должна быть пространственнаго характера; дѣйствительно, это возможно, такъ какъ структурная формула обнаруживаетъ асимметрическія атомы углерода, и притомъ, альдогексоза имѣетъ ихъ четыре; въ нижеслѣдующей формулѣ они подчеркнуты:

$$CH_2OH.\underline{C}HOH.\underline{C}HOH.\underline{C}HOH.\underline{C}HOH.C{\small\begin{matrix}H\\O\end{matrix}}.$$

Способы образованія монозъ.

210. 1) Путемъ гидролиза (расщепленіе съ присоединеніемъ воды) полиозъ (**206**).

2) Окисленіемъ соотвѣтствующихъ алкоголей, напримѣръ, азотной кислотой. Такимъ образомъ, арабитъ, $C_5H_{12}O_5$, даетъ арабинозу $C_5H_{10}O_5$, ксилитъ—ксилозу, маннитъ—маннозу и т. д.

Если глицеринъ осторожно окислять азотной кислотой или бромомъ въ присутствіи соды, то получается сиропообразная жидкость, показывающая вышеприведенныя четыре реакціи монозъ. Это соединеніе называется *глицерозой*. Ея озазонъ, *глицерозазонъ*,

$$\begin{array}{l}CH_2.OH\\ |\\ C{=}N.NH.C_6H_5\\ |\\ CH{=}N.NH.C_6H_5\end{array}$$

кристаллизуется въ видѣ желтыхъ пластинокъ и плавится при 131°.

Согласно вышеуказанной номенклатурѣ, глицерозу слѣдуетъ называть *триозой*.

3) Изъ бромистыхъ производныхъ альдегидовъ путемъ обмѣна брома на гидроксилъ; это можно произвести съ помощью холодной баритовой воды.

Этимъ путемъ былъ приготовленъ изъ монобромальдегида, $CH_2Br.C^H_O$, простѣйшій мыслимый членъ группъ сахаровъ, *гликольальдегидъ* $CH_2OHC^H_O$, показывающій всѣ реакціи монозъ.

4) Альдольной конденсаціей формальдегида; подъ вліяніемъ известковой воды образуется сиропообразная жидкость сладкаго вкуса, которая содержитъ въ себѣ соединенія съ формулой $C_6H_{12}O_6$. Сырой продуктъ конденсаціи получилъ названіе *формозы*. Такимъ образомъ, шесть молей формальдегида соединились, аналогично образованію альдоля:

$$H_2CO + HCO + HCO + HCO + HCO + HCO =$$

(над формулой стрелки: каждый H последующих групп HCO переходит к предыдущей группе)

$$H_2COH\cdot C^H_{OH}\cdot C^H_{OH}\cdot C^H_{OH}\cdot C^H_{OH}\cdot C^H_O\,.$$

Растенія поглощаютъ изъ воздуха углекислоту, и изъ нея и воды, подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта, образуютъ крахмалъ. Послѣдній является полиозой; его формула $[C_6H_{10}O_5]n$. Значитъ, эмпирически образованіе крахмала можно выразить уравненіемъ:

$$6CO_2+5H_2O = C_6H_{10}O_5+6O_2.$$

Байеръ высказалъ предположеніе, что образованіе крахмала совершается путемъ предварительнаго возстановленія CO_2 въ формальдегидъ, CH_2O, и конденсаціей послѣдняго въ монозу, которая затѣмъ переходитъ въ полиозу.

Вертло дѣйствіемъ темнаго электрическаго разряда на смѣсь CO, CO_2 и H_2 получилъ вещества съ характеромъ углеводовъ.

Альдольной конденсаціей глицериноваго альдегида (значитъ, двѣ молекулы) была получена гексоза. Исходнымъ матеріаломъ служилъ акролеинъ; продуктъ присоединенія дибромакролеинъ, при дѣйствіи холодной баритовой воды, даетъ глицериновый альдегидъ. Гексоза изъ акролеина получила названіе *акроза*. Акроза является также составной частью формозы; она оптически недѣятельна, какъ и всѣ вещества, приготовленныя чисто синтетическимъ путемъ.

5) Наконецъ, есть еще одинъ важный методъ, который позволяетъ изъ одной альдозы добыть новую, которая содержитъ на одинъ атомъ углерода больше. Напримѣръ, альдогексоза можетъ присоединять синильную кислоту, а полученный продуктъ присоединенія даетъ при омыленіи одноосновную кислоту съ 7 углеродными атомами:

$$CH_2.OH.CHOH.CHOH.\overset{\gamma}{C}HOH.\overset{\beta}{C}HOH.\overset{\alpha}{C}HOH.COOH.$$

γ-гидроксильная группа этой кислоты легко реагируетъ съ карбоксильной группой, образуя лактонъ:

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CHOH.CO$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{O}$$

Такіе лактоны можно возстановить въ соотвѣтствующія альдозы дѣйствіемъ амальгамы натрія въ водномъ растворѣ.

Громадное значеніе этихъ синтезовъ ясно; благодаря послѣдовательному примѣненію ціангидриноваго синтеза и возстановленія лактона можно шагъ за шагомъ построить альдозы, теоретически разсуждая, съ произвольно высокимъ числомъ атомовъ углерода. Изъ альдогексозы, напримѣръ, получаютъ *гептоновую кислоту*, лактонъ которой можетъ возстановляться въ *гептозу*; гептоза опять можетъ быть переведена въ октозу и такъ далѣе. Такимъ путемъ удалось дойти до *нонозы* (девять углеродныхъ атомовъ).

1. Описаніе монозъ.

Тетрозы и пентозы.

211. Относительно біозъ и тріозъ кратко было сказано уже выше.

Тетрозы могутъ получаться, если пентоновыя кислоты въ формѣ ихъ кальціевыхъ солей окислять перекисью водорода въ присутствіи уксуснокислой окиси желѣза, при этомъ послѣдняя дѣйствуетъ, какъ переносчикъ кислорода:

$$\underset{\text{пентоновая кислота}}{CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO_2H} + O = \underset{\text{тетроза}}{CH_2OH.CHOH.CHOH.C{}^{H}_{O}} + CO_2 + H_2O.$$

Такимъ путемъ можно перейти отъ гексозъ къ пентозамъ.

Извѣстны различныя пентозы. Здѣсь мы разсмотримъ подробнѣе *арабинозу и ксилозу*. Поліозы обѣихъ *(пентозаны)* встрѣчаются во многихъ растеніяхъ. *Арабиноза* добывается изъ аравійской и вишневой камеди кипяченіемъ съ разведенными кислотами; рацемическая арабиноза встрѣчается также въ мочѣ при такъ наз. пентозуріи; *ксилоза (древесный сахаръ)*—точно такимъ же способомъ, какъ и арабиноза, получается изъ отрубей, дерева, соломы, особенно изъ скорлупы абрикосовыхъ зеренъ и т. д. Пентозаны находятся въ одревеснѣвшихъ клѣткахъ въ сопровожденіи лигниновыхъ веществъ. Арабиноза хорошо кристаллизуется, плавится при 160° и имѣетъ сладкій вкусъ. Ея осазонъ плавится при 157°. Ксилоза также хорошо кристаллизуется, ея осазонъ плавится при 160°.

Формула для арабинозы и ксилозы

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.C{}^{H}_{O};$$

значитъ, онѣ являются альдозами.

Структура ихъ опредѣляется слабымъ окисленіемъ бромной водой, вслѣдствіе чего образуется соотвѣтственно *арабоновая* или же *ксилоновая кислота*, обѣ съ формулой $CH_2OH(CHOH)_3.CO_2H$. Значитъ, эти кислоты—стереоизомеры. При энергичномъ окисленіи изъ обѣихъ

послѣднихъ кислотъ образуется *триоксиглутаровая кислота* $CO_2H.(CHOH)_3.CO_2H$ (доказательство структуры: возстановленіе въ глутаровую кислоту); впрочемъ, кислота изъ арабинозы оптически дѣятельна, изъ ксилозы она оптически недѣятельна. Поэтому и здѣсь приходится допустить явленіе стереоизомеріи. Изъ пентозъ при возстановленіи образуются стереоизомерные, пятиатомные алкоголи, арабитъ или ксилитъ. Съ помощью ціангидриноваго синтеза пентозы могутъ быть переведены въ гексозы,—доказательство того, что и въ пентозахъ при каждомъ C-атомѣ находится только одна OH-группа:

$$CH_2OH.(CHOH)_3\overset{H}{\underset{O}{C}} \longrightarrow CH_2OH(CHOH)_3C\overset{H}{\Big<}^{OH}_{CN} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2OH(CHOH)_3.CHOH.CO_2H.$$

Лактонъ первоначально образующейся гексоновой кислоты можно возстановить въ гексозу. Слѣдовательно, обѣ названныя пентозы—стереоизомерны. Онѣ имѣютъ три асимметрическихъ углерода и оптически дѣятельны.

Пентозы обнаруживаютъ общую реакцію, по которой ихъ можно легко отличить отъ гексозъ. При кипяченіи съ разведенной сѣрной и или соляной кислотой только пентозы (и ихъ полиозы) даютъ летучее соединеніе, *фурфуролъ*, C_5H_4O (**391**), которое въ смѣси съ анилиномъ и соляной кислотой даетъ интенсивно красное окрашиваніе.

Чтобы обнаружить пентозаны, напримѣръ, въ соломѣ, послѣднюю помѣщаютъ съ разведенной соляной кислотой въ колбу, соединенную съ холодильникомъ и дестиллируютъ. Дестиллятъ даетъ съ анилиномъ и соляной кислотой интенсивно красное окрашиваніе, что характеризуетъ присутствіе фурфурола.

Гексозы.

212. Это—безцвѣтныя соединенія сладкаго вкуса, трудно кристаллизующіяся и безъ разложенія не перегоняющіяся. Въ водѣ онѣ легко растворимы, въ алкоголѣ—трудно, и въ эѳирѣ нерастворимы. Такъ какъ всѣ альдозы стереоизомерны (**209**), то это же должно имѣть мѣсто и у продуктовъ ихъ окисленія, одноосновныхъ и двухосновныхъ кислотъ.

1) Глюкоза, виноградный сахаръ, $C_6H_{12}O_6+H_2O$, встрѣчается во многихъ растеніяхъ, напримѣръ, въ значительномъ количествѣ въ сокѣ винограда и въ другихъ сладкихъ фруктахъ. Далѣе, она находится въ мочѣ діабетиковъ и въ незначительномъ количествѣ также въ нормальной мочѣ. Глюкоза можетъ быть получена изъ многихъ полиозъ; такъ, напримѣръ, тростниковый сахаръ при гидролизѣ (здѣсь называемомъ также инверсіей **217**) даетъ смѣсь глюкозы и фруктозы (*инвертированный сахаръ*); крахмалъ даетъ только глюкозу. Изъ крахмала глюкоза получается технически кипяченіемъ съ разведенными кислотами. Ее можно перекристаллизовать изъ воды или алкоголя. Это вещество, кристаллизованное изъ метиловаго алкоголя, лишено кристаллизаціонной воды и плавится при 146°. Въ **47** было уже упо-

мянуто, что глюкоза легко подвергается броженію, и что при этомъ, главнымъ образомъ, образуется алкоголь и углекислый газъ. Глюкоза вращаетъ вправо и обладаетъ мультиротаціей. Синтетическимъ путемъ приготовлена также лѣвовращающая и недѣятельная глюкоза. Для ихъ различенія условились обозначать правовращающую черезъ *d* (*dexter*), лѣвовращающую *l* (*laevus*) и недѣятельную *i* (*inactiv*); значитъ *d*-глюкоза, *l*-глюкоза, *i*-глюкоза.

Далѣе согласились также въ томъ, чтобы всѣ другія монозы, получаемыя изъ *d*-, *l*- или *i*-гексозы, хотя бы онѣ обладали инымъ вращеніемъ, чѣмъ указываютъ эти буквы, обозначать черезъ *d*, *l* и *i*. Изъ *d*-глюкозы, напримѣръ, получена обыкновенная лѣвовращающая фруктоза, которая въ силу генетической связи съ *d*-глюкозой обозначается, какъ *d*-фруктоза. Тотъ же самый методъ классификаціи прилагается также къ гекситамъ, гексоновымъ кислотамъ и т. д., вообще ко всѣмъ производнымъ гексозъ.

d-глюкоза есть альдоза, какъ это доказываетъ продуктъ окисленія, *d*-*глюконовая кислота*, $CH_2OH(CHOH)_4CO_2H$; при дальнѣйшемъ окисленіи образуется двухосновная *d*-сахарная кислота

$$CO_2H(CHOH)_4.CO_2H.$$

Сахарная кислота образуетъ характерную, трудно растворимую калійную соль, которая можетъ служить для открытія *d*-глюкозы; для этой цѣли окисляютъ испытуемое на глюкозу тѣло азотной кислотой; въ присутствіе названной гексозы образуется сахарная кислота, которая можетъ быть выдѣлена въ формѣ вышеуказанной калійной соли.

При возстановленіи, *d*-глюкоза даетъ шестиатомный алкоголь, *d*-*сорбитъ*. Осазонъ ея, *d*-*глюкосазонъ*, трудно растворимъ въ водѣ и кристаллизуется въ видѣ желтыхъ иголъ съ точкой плавленія 204—205°.

Растворъ глюкозы обнаруживаетъ особенное свойство, называемое *мультиротаціей*. Одинаково оно наблюдается и у другихъ сахаровъ. Дѣло заключается въ томъ, что эти растворы обладаютъ свойствомъ иначе отклонять плоскость поляризаціи въ свѣже-приготовленномъ состояніи, нежели нѣкоторое время спустя. Напримѣръ, тростниковый сахаръ непосредственно послѣ приготовленія воднаго раствора даетъ вращеніе $\alpha_D = 110^0$; черезъ нѣсколько часовъ вращеніе падаетъ до $\alpha_D = 52.5^0$ и въ дальнѣйшемъ остается безъ измѣненія. Это достигается скорѣе, если растворъ вскипятить, или же устанавливается сразу, если прибавить къ нему немного щелочи.

Объясненіе этого явленія нужно искать въ частичномъ переходѣ глюкозы въ изомерную модификацію съ другимъ вращеніемъ; вращеніе становится постояннымъ, разъ только устанавливается равновѣсіе.

Дѣло въ томъ, что удалось получить въ кристаллическомъ состояніи различныя модификаціи тростниковаго сахара, которыя были обозначены α, β и ϵ. Форма α представляетъ обыкновенную глюкозу, которая кристаллизуется съ 1 мол. воды и, растворенная быстро въ водѣ, показываетъ раньше указанное, высокое вращеніе. Форма β въ водномъ растворѣ имѣетъ вращеніе только $\alpha_D = 19^0$; отъ стоянія, кипяченія или отъ прибавленія немного щелочи вращеніе повышается до $\alpha_D = 52.5^0$. Наконецъ, форма ϵ та самая, которая при раствореніи въ водѣ сразу показываетъ вращеніе $\alpha_D = 52.5^0$. Благодаря образованію этой послѣдней изъ двухъ другихъ становится вѣроятнымъ, что ϵ не представляетъ собой самостоятельной модификаціи, но смѣсь α и β, находящуюся въ состояніи равновѣсія. Это подтверждается слѣдующимъ опытомъ. Очень концентрированный растворъ ϵ выкристаллизовывается при 0°. Растворъ полученныхъ такимъ образомъ кристалловъ, приготовленный при низкой температурѣ,

уменьшаетъ свое вращеніе отъ прибавленія немного аммiака. Поэтому выкристаллизовавшееся вещество является модификаціей α. Если форма β дѣйствительно смѣсь α и β, то β должна остаться въ маточномъ растворѣ, и при прибавленіи щелочи должна повышать свою вращающую способность. На самомъ дѣлѣ, это и наблюдается.

Пока еще не вполнѣ согласны въ томъ, какія структурныя формулы слѣдуетъ придать этимъ изомернымъ модификаціямъ. Онѣ имѣютъ одинаковый молекулярный вѣсъ, какъ это доказано кріоскопически.

d-глюкоза, благодаря своему сладкому вкусу (впрочемъ не столь интенсивному, какъ у тростниковаго сахара), находитъ разнообразное техническое примѣненіе. Съ малымъ количествомъ воды, въ видѣ бѣлаго сиропа, она примѣняется для приготовленія ликеровъ, въ кондитерскихъ и т. д. Затѣмъ, *d*-глюкоза употребляется, какъ суррогатъ тростниковаго сахара.

Механизмъ образованія этиловаго алкоголя и углекислоты изъ глюкозы при броженіи, по всей вѣроятности, можно свести къ перемѣщеніямъ гидроксильныхъ группъ и водородныхъ атомовъ, которыя можно объяснить такимъ образомъ, что, послѣ того, какъ вода обычнымъ порядкомъ отщепилась, происходитъ передвиженіе одного атома водорода. Группировка—$CHOH.CHOH$—съ потерей воды, сперва переходитъ въ —$CH{=}CHO$—, а эта опять въ —$CH_2.CO$—. Слѣдовательно, результатъ одинаковый, какъ если бы водородъ и гидроксилъ помѣнялись мѣстомъ и послѣ этого отщепилась вода:

$$-CHOH.CHOH- \longrightarrow -CH_2.C(OH)_2- \longrightarrow -CH_2.CO-.$$

Извѣстны различныя аналогіи такого рода процесса; такъ, образованіе акролеина изъ глицерина (158), пировиноградной кислоты изъ винной к. (234), щавелевоуксусной к. изъ винной к. (237):

При дѣйствіи па глюкозу разведенной щелочи удалось найти, въ качествѣ продукта расщепленія, метилгліоксаль, въ формѣ его озазона. Образованіе его можно толковать только что указаннымъ порядкомъ:

$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.C{H \atop O}$; перемѣщеніе H и OH:

$CH_3.C(OH)_2.C(OH)_2.\underset{H}{}\,CH_2.CHOH.C{H \atop O}$ ... $\underset{OH}{}$; расщепленіе съ поглощеніемъ 1 H_2O:

$$\underset{\text{метилгліоксаль}}{CH_3.CO.C{O \atop H}} \quad CH_2OH.CHOH.C{H \atop O}; -H_2O = \underset{\text{метилгліоксаль.}}{CH_3.CO.C{H \atop O}}$$

Далѣе, при алкогольномъ броженіи обнаружена, въ качествѣ промежуточнаго продукта, молочная кислота, образованіе которой изъ метилгліоксаля можно представить себѣ такимъ образомъ:

$$\underset{\text{метилгліоксаль}}{CH_3.C(OH)_2.C{H \atop O}} \longrightarrow \underset{\text{молочная к.}}{CH_3.CHOH.C{OH \atop O}},$$

т. е., опять таки перемѣной мѣста гидроксила и водорода.

Наконецъ, молочная кислота, теряя двуокись углерода, даетъ этиловый алкоголь:

$$CH_3.CHOH.CO_2H = CH_3.CH_2OH + CO_2.$$

Очень вѣроятно, что въ этихъ процессахъ участвуютъ двѣ энзимы; одна, подъ вліяніемъ которой происходитъ названное перемѣщеніе; оно, слѣдовательно, приводитъ къ молочной кислотѣ; другая, которая расщепляетъ молочную кислоту на алкоголь и двуокись углерода.

2) *d*-фруктоза. Это соединеніе находится на ряду съ *d*-глюкозой въ большинствѣ сладкихъ фруктовъ. Она является составной частью инвертированнаго сахара (**217**) и меда (который состоитъ главнымъ образомъ изъ натуральнаго инвертированнаго сахара). *Инулинъ*, полиоза, встрѣчающаяся въ клубняхъ георгины, даетъ при гидролизѣ исключительно *d*-фруктозу, подобно тому, какъ крахмалъ—даетъ *d*-глюкозу. *d*-фруктоза очень трудно кристаллизуется, имѣетъ лѣвое вращеніе, можетъ подвергаться броженію и легко растворяется въ водѣ, однако труднѣе, чѣмъ глюкоза.

d-фруктоза является представителемъ немногихъ кетозъ; она имѣетъ формулу:

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH.$$

Это вытекаетъ прежде всего на основаніи продуктовъ ея окисленія окисью ртути въ присутствіи гидрата окиси барія; при этомъ она даетъ гликолевую к., $CH_2OH.CO_2H$, и тріоксиглутаровую кислоту, $CO_2H(CHOH)_3CO_2H$. Такъ какъ окисленіе направляется на мѣсто карбонила, то, при вышеуказанной структурной формулѣ, должны образоваться эти кислоты. Другое доказательство вышеприведенной формулы даетъ синтезъ при посредствѣ ціангидрина; послѣдній, въ случаѣ соединенія съ указанной структурой, долженъ приводить къ гептоновой кислотѣ слѣдующаго состава:

$$CH_2OH.(CHOH)_3.\underset{\displaystyle CO_2H}{\overset{|}{COH}}.CH_2OH$$

Въ самомъ дѣлѣ, полученная оксикислота имѣла эту структуру; потому что при нагрѣваніи съ іодистоводородной кислотой до высокой температуры ея гидроксильныя группы замѣщались водородомъ, при чемъ образовалась гептиловая кислота, $CH_3.(CH_2)_3.\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{CH}}.CH_3$,

т. е., *метил-н-бутилуксусная кислота* (**235**).

Осазонъ изъ *d*-фруктозы тождественъ съ осазономъ изъ *d*-глюкозы. Если сравнить формулы *d*-глюкозы $CH_2OH(CHOH)_3.\overset{\alpha}{CHOH}.C{}^{H}_{O}$ и *d*-фруктозы $CH_2OH(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, то видно, что оба осазона могутъ быть тождественны только тогда, когда у *d*-глюкозы α-углеродный атомъ, у *d*-фруктозы конечный C-атомъ, послѣ предшествующаго образованія гидразона, присоединяетъ второй остатокъ фенилгидразина; другими словами, если въ обоихъ случаяхъ это присоединеніе происходитъ при углеродѣ, непосредственно связанномъ съ карбонильной группой. Поэтому допускаютъ, что при образованіи осазона оба остатка фенилгидразина всегда направляются къ сосѣднимъ углеродамъ. Значитъ, глюкосазонъ=фруктосазону и имѣетъ структуру:

$$CH_2OH.(CHOH)_3\underset{\displaystyle N.NHC_6H_5.}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}-\overset{H}{C}=N.NHC_6H_5$$

Замѣчательно то, что метилфенилгидразинъ даетъ озазоны только съ кетозами, но не съ альдозами. Послѣднія даютъ въ этомъ случаѣ безцвѣтные гидразоны, которые легко отдѣлить отъ озазоновъ, окрашенныхъ въ интенсивно-желтый цвѣтъ. Такимъ образомъ, метилфенилгидразинъ является драгоцѣннымъ средствомъ для открытія кетозъ.

Изъ озазоновъ осторожнымъ нагрѣваніемъ съ концентрированной соляной кислотой удается отщепить двѣ молекулы фенилгидразина и, такимъ образомъ, получить соединенія съ двумя карбонильными группами, такъ наз. *озоны*. Изъ глюкозазона, напримѣръ, образуется *глюкозонъ*, $CH_2OH(CHOH)_3.CO.C{}^{H}_{O}$. Дѣйствіемъ цинковой пыли и уксусной кислоты они возстановляются, при чемъ, какъ показалъ опытъ, конечная группа поглощаетъ водородъ. Такъ, изъ глюкозона образуется $CH_2OH(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, т.-е., фруктоза. Въ этой реакціи имѣется средство для переведенія альдозъ въ кетозы:

альдоза ⟶ озазонъ ⟶ озонъ ⟶ кетоза.

Наоборотъ, изъ кетозы также можно получить альдозу. Для этой цѣли кетозу подвергаютъ возстановленію, вслѣдствіе чего получается гекситъ. Окисленіемъ переводятъ этотъ шестизначный алкоголь въ одноосновную гексоновую кислоту, которая, отщепляя воду, переходитъ въ соотвѣтствующій лактонъ. Наконецъ, лактонъ даетъ при возстановленіи альдозу:

кетоза ⟶ гекситъ ⟶ гексоновая кислота ⟶ лактонъ ⟶ альдоза.

3) *d*-манноза. Одна изъ гексозъ, соотвѣтствующихъ этой альдозѣ, встрѣчается въ скорлупѣ каменнаго орѣха. Эта альдоза была получена осторожнымъ окисленіемъ шестиатомнаго алкоголя *маннита*, встрѣчающагося въ различныхъ растеніяхъ; *d*-манноза образуетъ твердую гигроскопичную массу, которая легко подвергается броженію. Характеренъ для *d*-маннозы ея трудно растворимый въ водѣ *гидразонъ* (т. пл. 195—200°), тогда какъ гидразоны другихъ монозъ легко растворимы въ водѣ. При окисленіи *d*-маннозы образуется одноосновная *d-манноновая кислота*, $CH_2OH.(CHOH)_4.CO_2H$, при дальнѣйшемъ присоединеніи кислорода—двухосновная *d-манносахарная кислота*

$$CO_2H(CHOH)_4CO_2H.$$

d-манноза можетъ быть переведена въ *d*-глюкозу по слѣдующему методу, который и въ другихъ случаяхъ позволяетъ взаимно превращать стереоизомерныя альдозы. Для этой цѣли сначала переводятъ *d*-маннозу въ *d*-манноновую кислоту, нагрѣвая ее съ хинолиномъ, благодаря чему она отчасти переходитъ въ стереоизомерную *d*-глюконовую кислоту, которая въ формѣ лактона можетъ возстановляться въ *d*-глюкозу. Наоборотъ, *d*-глюконовая кислота при нагрѣваніи съ хинолиномъ отчасти переходитъ въ *d*-манноновую кислоту, что даетъ возможность осуществить переходъ отъ *d*-глюкозы къ *d*-маннозѣ.

Манноновая кислота является промежуточнымъ продуктомъ при *полномъ синтезѣ глюкозы*, произведенномъ Э. Фишеромъ. Фишеръ поступалъ слѣдующимъ образомъ. Добытая изъ глицериноваго альдегида акроза (211,1) даетъ при возстановленіи амальгамой натрія *i*-маннитъ; маннитъ при окисленіи даетъ *i*-маннозу, которая дальнѣйшимъ окисленіемъ переводится въ *i*-манноновую кислоту. Послѣдняя съ помощью ея стрихниновой соли расщепляется на оптически дѣятельныя модификаціи. Добытая такимъ образомъ *d*-манноновая кислота переводится нагрѣваніемъ съ пиридиномъ въ *d*-глюконовую кислоту; послѣдняя, въ формѣ лактона, возстановляясь амальгамой натрія, даетъ *d*-глюкозу.

Стереоизомерія *d*-маннозы и *d*-глюкозы и, значитъ, также *d*-манноновой и *d*-глюконовой кислотъ, зависитъ только отъ различнаго расположенія группъ у α-углероднаго атома:

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.\overset{\alpha}{C}HOH.COH.$$

Дѣло въ томъ, что осазонъ *d*-маннозы тождественъ съ осазономъ *d*-глюкозы. Принимая во вниманіе, что структура обоихъ осазоновъ есть:

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.\overset{\alpha}{C}-\overset{H}{C}=N.NHC_6H_5$$
$$\|$$
$$N.NHC_6H_5,$$

это тождество возможно только въ томъ случаѣ, если остатокъ $CH_2OH.(CHOH)_3$ одинаковъ въ *d*-маннозѣ и *d*-глюкозѣ; слѣдовательно, въ качествѣ причины стереоизомеріи послѣднихъ, остается въ такомъ случаѣ только различное расположеніе группъ при α-*C*-атомѣ.

Насколько изучены превращенія этого рода, всегда оказывалось, что измѣненіе происходитъ только у *одного* асимметрическаго атома углерода и, притомъ, у того, который связанъ съ альдегидной группой, т. е., у α-углерода.

Весьма своеобразно взаимное превращеніе, которое испытываютъ подъ вліяніемъ очень разведенныхъ водныхъ щелочей глюкоза, фруктоза и манноза. Въ такомъ случаѣ вращеніе ихъ значительно ослабѣваетъ: изъ каждой изъ этихъ гексозъ образуются двѣ другія, но и первоначально присутствовавшая всегда остается въ нѣкоторомъ количествѣ. Такимъ образомъ, наступаетъ родъ равновѣсія, который можетъ быть выраженъ символомъ:

глюкоза $\rightleftarrows$ фруктоза $\rightleftarrows$ манноза.

Что при этихъ превращеніяхъ фруктоза, дѣйствительно, является промежуточнымъ продуктомъ, это вытекаетъ изъ превращенія маннозы. Именно, ея правовращающій растворъ сперва становится лѣвовращающимъ (вслѣдствіе образованія фруктозы), и это вращеніе снова медленно убываетъ въ обратномъ направленіи.

4) и 5) *l-глюкоза* и *l-манноза* имѣютъ важное значеніе благодаря ихъ способу образованія. Именно, онѣ получаются синтетически черезъ ціангидринъ изъ *l*-арабинозы: омыленіемъ ціангидрина и возстановленіемъ образовавшей кислоты въ формѣ ея лактона. Въ **186** былъ отмѣченъ тотъ фактъ, что при этомъ синтезѣ (если онъ примѣняется къ альдегидамъ) всегда образуются два стереоизомера. Указанная тамъ причина этого заключается въ томъ, что получается одинъ новый асимметрическій атомъ углерода, который обусловливаетъ образованіе двухъ оптически дѣятельныхъ изомеровъ. Если въ молекулѣ уже находятся асимметрическіе атомы углерода, какъ у арабинозы, то, слѣдовательно, благодаря синтезу прибавляется еще одинъ: хотя оба изомера будутъ показывать различное вращеніе, но уже не равное и противоположное, такъ какъ имѣющаяся вращательная способность благодаря вновь образовавшемуся асимметрическому углероду увеличивается у одного изомера, а у другого настолько же уменьшается. Только въ томъ случаѣ, когда первоначальная молекула недѣятельна, изомеры будутъ вращать одинаково и въ противоположномъ направленіи.

6) *d-галактоза* можетъ быть получена гидролизомъ молочнаго сахара и является продуктомъ окисленія шестизначнаго алкоголя *дуль-*

цита, который встрѣчается въ нѣкоторыхъ растеніяхъ. Она кристаллизуется, плавится при 168°, имѣетъ правое вращеніе, можетъ сбраживаться и обнаруживаетъ мультиротацію. Окисленіемъ ея получается одноосновная *d-галактоновая кислота*, $C_6H_{12}O_7$, значитъ, галактоза является альдозой; дальнѣйшимъ окисленіемъ получаютъ двухосновную *слизевую кислоту*, $COOH.(CHOH)_4.COOH$; эта послѣдняя не дѣятельна и не способна расщепляться. Слизевая кислота трудно растворима въ водѣ и можетъ служить реактивомъ на *d*-галактозу; для этой цѣли испытуемую гексозу окисляютъ азотной кислотой.

Общая реакція на гексозы состоитъ въ обработкѣ ихъ соляной кислотой, при чемъ получается *левулиновая кислота*; одновременно образуются бурыя аморфныя массы, которыя называютъ *гуминовыми веществами*. Названная кислота опредѣляется по ея трудно растворимой въ водѣ серебряной соли, выдѣляющейся въ формѣ характорныхъ кристалловъ.

Иногда въ смѣси легко удается обнаружить различныя монозы, примѣняя замѣщенные гидразины и даже фенилгидразинъ, потому что образованіе фенилгидразоновъ или озазоновъ происходитъ для каждой монозы легче всего съ однимъ опредѣленнымъ гидразиномъ.

Если хотятъ обнаружить, напр., арабинозу и глюкозу въ смѣси, то къ раствору ихъ прибавляютъ сначала асимметрическаго метилфенилгидразина и уксусной к., отчего выдѣляется метилфенилгидразонъ арабинозы. Къ фильтрату прибавляютъ уксуснокислаго фенилгидразина, вслѣдствіе чего выкристаллизовывается фенилглюкозазонъ.

Гептозы, октозы и нонозы.

213. Онѣ синтезируются съ помощью ціангидрина изъ гексозъ, какъ исходнаго матеріала. Въ природѣ онѣ не встрѣчаются. Исходя изъ маннозы, приготовили, напримѣръ, *манногептозу*, *манноoктозу* и *маннононозу*.

Опредѣленіе конфигураціи монозъ.

214. Выше было уже указано, что альдопентозы и альдогексозы, всѣ имѣютъ одинаковую структуру, и что ихъ изомерія должна быть пространственнаго характера.

Выводъ конфигураціи всѣхъ извѣстныхъ пентозъ и гексозъ завелъ бы насъ слишкомъ далеко; однако, желательно получить понятіе о методахъ, которыми удалось опредѣлить ее въ тѣхъ случаяхъ, когда, какъ въ разсматриваемыхъ соединеніяхъ, имѣется значительное число асимметрическихъ углеродныхъ атомовъ.

Въ 191 было замѣчено, что при наличности двухъ асимметрическихъ углеродовъ въ молекулѣ число стереоизомеровъ, при неравнозначной асимметріи этихъ углеродовъ, оказывается больше, чѣмъ при асимметріи равнозначной. На проэкціонной формулѣ легко выяснить, что это соблюдается также при наличности болѣе значительнаго числа асимметрическихъ углеродовъ въ молекулѣ. Если съ этой цѣлью мы разсмотримъ, напримѣръ, двѣ альдопентозы, конфигураціи которыхъ изображаются проэкціонными формулами:

	CH_2OH	
H	1	OH
H	2	OH
H	3	OH
	C^H_O	

	CH_2OH	
OH	1	H
OH	2	H,
OH	3	H
	C^H_O	

то станетъ понятно, что вращеніемъ въ плоскости бумаги онѣ не могутъ быть совмѣщены (191). Слѣдовательно, онѣ не тождественны. Соотвѣтствующія триоксиглутаровыя кислоты:

```
        CO2H                            CO2H
         |1                              |1
H ───────┼─────── OH           H ────────┼──────── OH
         |2                              |2
H ───────┼─────── OH    или    H ────────┼──────── OH,
         |3                              |3
H ───────┼─────── OH           H ────────┼──────── OH
        CO2H                            CO2H
```

однако, вполнѣ тождественны, такъ какъ вращеніемъ онѣ совмѣщаются. Въ самомъ дѣлѣ, асимметрическіе углероды 1 и 3 здѣсь равнозначны, тогда какъ у пентозъ они были не равнозначны.

Разсмотримъ теперь такой случай, что какимъ-либо путемъ можно было опредѣлить конфигурацію одной триоксиглутаровой кислоты, и что эта конфигурація въ данномъ случаѣ передается вышеуказанной проэкціонной формулой, тогда, очевидно, вмѣстѣ съ тѣмъ извѣстно также, что пентоза, изъ которой она образовалась окисленіемъ, должна имѣть одну изъ двухъ предыдущихъ конфигураціонныхъ формулъ; всѣ другія возможныя исключаются. Значитъ, для пространственной формулы этой пентозы приходится только еще сдѣлать выборъ между указанными двумя возможными формулами.

Чтобы рѣшить вопросъ относительно пространственной формулы пентозы, нужно предварительно, значитъ, отвѣтить на вопросъ о конфигураціи соотвѣтствующей триоксиглутаровой кислоты. Для этого имѣется средство: оптическое отношеніе этихъ кислотъ. При окисленіи оптически дѣятельной ксилозы образуется триоксиглутаровая кислота (т. пл. 152⁰), оптически недѣятельная. Оптическая недѣятельность должна обусловливаться интрамолекулярной компенсаціей, такъ какъ исходили не изъ рацемическаго вещества, а изъ одного оптически дѣятельнаго соединенія; слѣдовательно, конфигураціонная формула этой триоксиглутаровой кислоты должна учесть этотъ фактъ.

Если же соединеніе недѣятельно вслѣдствіе интрамолекулярной компенсаціи, то его проэкціонная формула должна имѣть слѣдующій признакъ: необходимо, чтобы она могла совмѣщаться съ своимъ зеркальнымъ изображеніемъ при вращеніи въ плоскости бумаги; потому что, если бы зеркальныя изображенія нельзя было совмѣщать, другими словами, если бы зеркальныя изображенія не были тождественны, въ такомъ случаѣ были бы возможны двѣ энантіоморфныя конфигураціи, тогда какъ при интрамолекулярной компенсаціи существуетъ лишь одна единственная возможная конфигурація [1].

Примѣнимъ предшествующія разсужденія для опредѣленія конфигураціи арабинозы. Для пентозы мы имѣемъ восемь пространственныхъ формулъ, изъ которыхъ каждыя двѣ являются зеркальными изображеніями относительно другъ друга. Значитъ, получается четыре различныхъ типа:

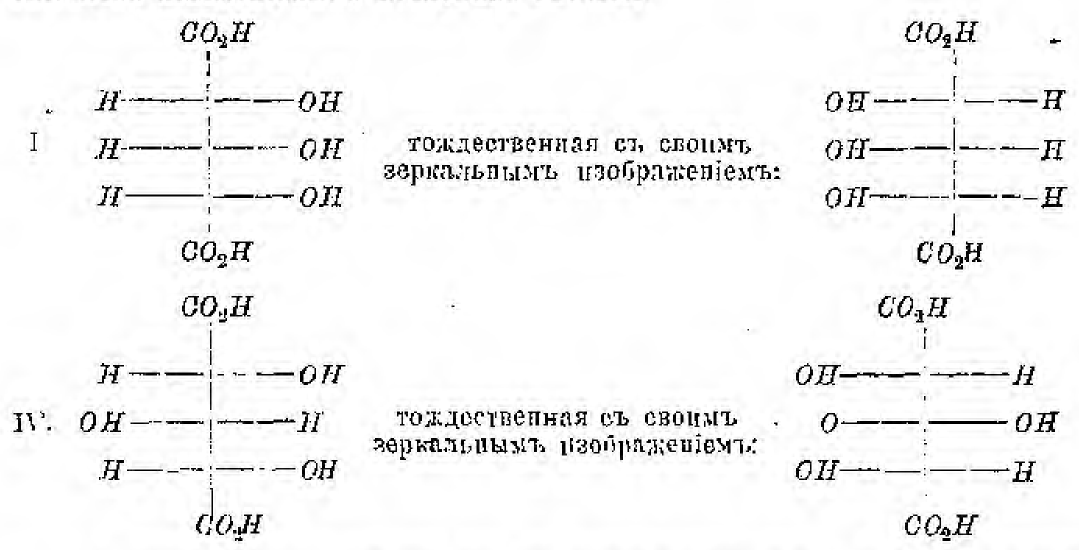
---

[1]) Простой способъ судить о томъ, тождественна ли проэкціонная формула съ своимъ зеркальнымъ изображеніемъ, состоитъ въ слѣдующемъ. Въ 44 оптически дѣятельныя молекулы были опредѣлены, какъ такія, которыя благодаря наличности одного асимметрическаго углерода не имѣютъ плоскостей симметріи. Эта асимметрія молекулы, характеризуемая отсутствіемъ плоскостей симметріи, должна быть и тогда, когда присутствуетъ нѣсколько асимметрическихъ *C*-атомовъ, если только соединеніе оптически дѣятельно. Но такъ какъ въ проэкціонной фигурѣ, при цѣлесообразной проэкціи, плоскость симметріи является линіей симметріи, то *нужно только испытать, можно ли проэкціонную фигуру раздѣлить пополамъ какой-либо прямой.* Если это такъ, то она отвѣчаетъ конфигураціи, недѣятельной вслѣдствіе интрамолекулярной компенсаціи, т.-е. конфигураціи, тождественной съ ея зеркальнымъ изображеніемъ, въ противномъ случаѣ мы имѣемъ проэкцію оптически дѣятельной молекулы.

I	II	III	IV
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
H — OH	H — OH	H — OH	H — OH
H — OH	H — OH	OH — H	OH — H
H — OH	OH — H	OH — H	H — OH
C^H_O	C^H_O	C^H_O	C^H_O

Картина и ея зеркальное изображеніе I представлены также на стр. 213.

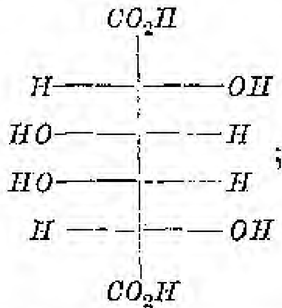
Окисленіе арабинозы приводитъ къ оптически дѣятельной триоксиглутаровой кислотѣ. При этомъ исключаются тѣ триоксиглутаровыя кислоты, которыя могли бы образоваться изъ типовъ I и IV, потому что онѣ тождественны съ своими зеркальными изображеніями, слѣдовательно, должны быть оптически недѣятельными слѣдующія кислоты:



Наконецъ, можно сдѣлать выборъ между типами II и III на основаніи того факта, что арабиноза при синтезѣ посредствомъ ціангидрина даетъ смѣсь глюкозы и маннозы. Если двѣ послѣднія подвергать окисленію, то образуется сахарная и манносахарная кислота, которыя съ своей стороны опять-таки являются оптически дѣятельными. Такъ какъ при реакціи съ HCN только группа C^H_O перешла въ $C\frac{H}{OH}C\frac{H}{O}$, безъ измѣненія конфигураціи при другихъ углеродныхъ атомахъ, то сахарная и манносахарная кислоты должны имѣть конфигурацію:

CO_2H		CO_2H
H — OH		H — OH
H — OH	или	H — OH
OH — H		HO — H
OH — H		H — OH
CO_2H		CO_2H

разъ только арабиноза имѣетъ формулу II. Ни та ни другая не можетъ совмѣщаться съ своимъ зеркальнымъ изображеніемъ, такъ что формула II подходитъ для арабинозы. Для нея исключается также формула III; это слѣдуетъ изъ того, что въ такомъ случаѣ одна изъ названныхъ кислотъ должна была бы имѣть конфигурацію:



но эта проэкціонная формула тождественна съ своимъ зеркальнымъ изображеніемъ, поэтому она представляетъ недѣятельную кислоту, между тѣмъ какъ тѣ кислоты обѣ дѣятельны.

Слѣдовательно, для арабинозы подходитъ конфигурація II; само собой понятно, при этомъ остается нерѣшеннымъ, отвѣчаетъ ли она самой вышеприведенной формулѣ II или ея зеркальному изображенію.

II. Биозы.

Многочисленныя извѣстныя биозы почти исключительно составлены изъ гексозъ, слѣдовательно, онѣ имѣютъ формулу:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = 2C_6H_{12}O_6 - H_2O.$$

Биозы, которыя могли бы расщепляться на одну пентозу и одну гексозу, неизвѣстны. Однако мы знаемъ какъ такія, которыя при гидролизѣ даютъ двѣ различныя монозы, такъ и такія, которыя даютъ только одну монозу.

Кромѣ кипяченія съ разведенными кислотами, гидролизъ можно производить также съ помощью энзимъ (**222**). Благодаря легкости, съ которой происходитъ гидролитическое расщепленіе, допускаютъ, что въ полиозахъ (биозы, триозы и т. д.) остатки монозъ соединены не углеродной связью, но при посредствѣ одного или нѣсколькихъ атомовъ кислорода. До сихъ поръ не удалось синтетически получить естественныя биозы.

Напротивъ того, изъ смѣси глюкозы и галактозы, при дѣйствіи одной энзимы, которая содержится въ кефирныхъ зернахъ (наз. лактаза) была получена биоза, названная открывшимъ ее Э. Фишеромъ *изолактозой*.

Тотъ же самый авторъ приготовилъ биозы также слѣдующимъ образомъ. Монозы, напр., глюкоза переводились хлористымъ ацетиломъ въ ацетильныя производныя. Ацетохлоргглюкоза заключаетъ въ себѣ четыре ацетильныя группы, тогда какъ пятая гидроксильная группа глюкозы замѣщена хлоромъ; слѣдовательно, формула этого соединенія $C_6H_7O\,Cl.(OC_2H_3O)_4$. Если на это соединеніе дѣйствовать какой нибудь монозой и алкоголятомъ *Na*, то образуются тетраацетильныя производныя биозъ, изъ которыхъ ацетильныя группы могутъ отщепляться съ помощью ѣдкаго натра. Теперь биозы могутъ быть выдѣлены въ формѣ ихъ озазоновъ. Комбинированіемъ ацетохлоргалактозы съ глюкозой была получена биоза, которая по всей вѣроятности тождественна съ мелебиозой (224).

Солодовый сахаръ (мальтоза).

215. Эта биоза, въ кристаллическомъ видѣ $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$, образуется изъ крахмала дѣйствіемъ діастаза (**47**), значитъ является важнымъ промежуточнымъ продуктомъ въ техникѣ броженія. Мальтоза кристаллизуется въ тонкихъ бѣлыхъ иглахъ и имѣетъ сильное вращеніе вправо. Кипяченіемъ съ разведенными минеральными кислотами изъ нея образуется исключительно *d*-глюкоза. Мальтоза вполнѣ еще обнаруживаетъ реакціи монозъ; она возстановляетъ щелочный растворъ мѣди, образуетъ озазонъ:
($C_{12}H_{22}O_{11}-2H_2O-2H+2C_6H_5NH.NH_2=C_{24}H_{32}N_4O_9$, мальтосазонъ) и можетъ окисляться въ одноосновную *мальтобіоновую кислоту*, $C_{12}H_{22}O_{12}$, которая при гидролитическомъ расщепленіи даетъ *d*-глюконовую кислоту $CH_2OH.(CHOH)_4CO_2H$.

На основаніи этихъ свойствъ видно, что изъ двухъ карбонильныхъ группъ, находящихся въ двухъ молекулахъ *d* глюкозы, осталась нетронутой только одна. Въ пользу этого говоритъ образованіе озазона съ двумя, вмѣсто четырехъ, молекулами фенилгидразина и окисленіе въ одноосновную, а не двухосновную кислоту. Значитъ, связываніе двухъ молекулъ *d*-глюкозы должно происходить такимъ образомъ, чтобы при этомъ вступалъ въ реакцію только карбонильный кислородъ одной молекулы (ср. **218**). Этотъ родъ связи между двумя монозами называется *монокарбонильной связью*. Если ее обозначить символомъ $<$ и одинъ карбонилъ въ молекулѣ, способный къ реакціямъ, черезъ $\because$, то мальтозу можно выразить слѣдующей схемой:

$$\underset{d\text{-глюкоза}}{C_6H_{11}O_5} < \underset{d\text{-глюкоза}}{O.C_6H_{11}O_5}\because$$

Молочный сахаръ.

218. Эта биоза находится въ молокѣ и изъ него же добывается.

Обыкновенно для этого примѣняютъ *сыворотку*; такъ называютъ жидкость, остающуюся послѣ того, какъ съ молока предварительно сняты сливки, и полученное такимъ образомъ *снятое молоко* затѣмъ переработано на сыръ. Благодаря этимъ операціямъ молоко освобождается отъ жира и бѣлковъ, а сыворотка содержитъ въ себѣ почти весь молочный сахаръ и значительную часть неорганическихъ составныхъ частей молока. Отсюда выпариваніемъ добывается молочный сахаръ, который затѣмъ и очищается кристаллизаціей.

Молочный сахаръ хорошо кристаллизуется въ крупныхъ твердыхъ кристаллахъ съ 1 молемъ воды. Онъ не такъ сладокъ, какъ тростниковый и вслѣдствіе твердости своихъ кристалловъ производитъ во рту ощущеніе песка. При гидролизѣ онъ расщепляется на *d*-галактозу и *d*-глюкозу. Онъ показываетъ реакціи монозъ; такимъ же путемъ, какъ у мальтозы, можно доказать, что въ его молекулѣ еще находится одна свободная карбонильная группа, такъ что и здѣсь связь между *d*-глюкозой и *d*-галактозой должна быть монокарбонильной. Свободная карбонильная группа принадлежитъ *d*-глюкозѣ, потому что при окисленіи бромной водой изъ молочнаго сахара образует-

ся лактобіоновая кислота, которая при гидролизѣ расщепляется на *d*-галактозу и *d*-глюконовую кислоту (**212**). Поэтому молочный сахаръ можно изобразить схемой:

$$C_6H_{11}O_5 < O.C_6H_{11}O_5 ...$$
d-галактоза *d*-глюкоза.

Тростниковый сахаръ.

217. Тростниковый сахаръ находится во многихъ растеніяхъ и добывается изъ сахарной свеклы и сахарнаго тростника. Онъ представляетъ собой прекрасно кристаллизующееся тѣло; въ водѣ весьма легко растворяется. Онъ плавится при 160°, при охлажденіи снова затвердѣваетъ въ аморфно-стекловидную массу, которая, спустя болѣе продолжительное время, опять становится кристаллической. При болѣе сильномъ нагрѣваніи онъ буреетъ и даетъ *карамель*, смѣсь различныхъ продуктовъ разложенія. При гидролизѣ образуется *d*-глюкоза и *d*-фруктоза. Въ то время какъ самъ тростниковый сахаръ сильно вращаетъ вправо, смѣсь равныхъ частей названныхъ монозъ оказывается лѣвовращающей, потому что *d*-фруктоза сильнѣе вращаетъ влѣво, нежели *d*-глюкоза вправо. Значитъ, благодаря гидролизу, вращеніе измѣняется въ противоположномъ смыслѣ; поэтому гидролизъ называется *инверсіей*: это названіе одинаково прилагается къ гидролизу другихъ біозъ и поліозъ. У тростниковаго сахара мы не встрѣчаемъ характерныхъ реакцій монозъ. Онъ не возстановляетъ щелочнаго раствора мѣди, не буреетъ отъ KOH и не образуетъ озазона. Отсюда слѣдуетъ заключить, что свободныхъ карбонильныхъ группъ не имѣется, но что, напротивъ того, оба карбонила вступили въ реакцію, чтобы связать двѣ монозы. Такая связь двухъ монозъ называется *дикарбонильной*. Ее изображаютъ знакомъ $<O>$; въ такомъ случаѣ тростниковый сахаръ изображается схемой

$$C_6H_{11}O_5 < O > C_6H_{11}O_5.$$

218. Представленіе о характерѣ моно- и дикарбонильной связи получилось благодаря тому открытію, что алкоголи (подъ вліяніемъ соляной кислоты) способны соединяться съ монозами, выдѣляя воду. Образующіяся такимъ образомъ тѣла называются *глюкозидами*, такъ какъ они обнаруживаютъ много аналогичнаго съ встрѣчающимися въ природѣ глюкозидами. Послѣдніе представляютъ собой вещества, которыя при кипяченіи съ разведенными кислотами даютъ сахаръ наряду съ однимъ или нѣсколькими продуктами расщепленія различнаго рода. Искусственные глюкозиды образуются изъ одной молекулы алкоголя и монозы:

$$C_6H_{12}O_6 + CH_3OH = C_7H_{14}O_6 + H_2O.$$
метилглюкозидъ.

Э. Фишеръ, открывшій эти соединенія, приписываетъ имъ структуру, до нѣкоторой степени аналогичную ацеталямъ:

$$R.HC\begin{array}{|c|}\hline H \\ + \\ O\ H \\ \hline\end{array}\begin{array}{l} OCH_3 \\ \\ OCH_3\end{array} \longrightarrow R.HC\begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ - \\ \diagdown OCH_3\end{array}.$$

Такъ какъ при образованіи глюкозида на альдозу дѣйствуетъ только одна молекула алкоголя, то сама альдоза одной гидроксильной группой функціонируетъ, какъ вторая молекула алкоголя:

$$
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
CHOH \\
\gamma CHOH \\
\beta CHOH \\
\alpha CHOH \\
C\,\boxed{O + H}\,OCH_3 \\
H
\end{array}
=
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
CHOH \\
\gamma CHO- \\
\beta CHOH \\
\alpha CHOH \\
C-OCH_3 \\
H
\end{array}
+ H_2O.
$$

Такая структура вѣроятна по слѣдующимъ основаніямъ: 1) глюкозиды легко расщепляются на свои компоненты, вслѣдствіе чего исключается углеродная связь; 2) гидроксилъ γ-C-атома принимаютъ за тотъ, который вступаетъ въ реакцію, потому что другія соединенія съ группой—$CHOH.CO$—не образуютъ глюкозидовъ, поэтому, слѣдовательно, α-гидроксилъ не реагируетъ. Но въ такомъ случаѣ наиболѣе вѣроятно, что входитъ въ реакцію γ-гидроксилъ, потому что аналогичные случаи извѣстны; стоитъ только вспомнить, напримѣръ, лактоны.

Монокарбонильную связь можно представлять аналогично образованію глюкозидовъ; напримѣръ, у мальтозы и молочнаго сахара, которые еще содержатъ карбонилъ, способный къ реакціямъ, въ слѣдующемъ видѣ:

$$
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
CHOH \\
\gamma CHOH \\
\beta CHOH \\
\alpha CHOH \\
C\,O + H \\
H
\end{array}
\begin{array}{l}
C{}^{O}_{H} \\
(CHOH)_4 \\
OCH_2
\end{array}
= H_2O +
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
CHOH \\
CHO- \\
CHOH \\
CHOH \\
C- \\
H
\end{array}
-O-
\begin{array}{l}
C{}^{H}_{O} \\
CHOH \\
CHOH \\
CHOH \\
CHOH \\
CH_2
\end{array}
$$

Для тростниковаго сахара, въ которомъ фруктоза и глюкоза соединены дикарбонильной связью, аналогичнымъ путемъ приходятъ къ структурѣ:

$$
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
CHOH \\
CHO- \\
CHOH \\
CHOH \\
C- \\
H
\end{array}
-O-
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
\gamma CHO- \\
\beta CHOH \\
\alpha CHOH \\
C- \\
CH_2OH
\end{array}
$$

Для тростниковаго сахара извѣстны соединенія съ основаніями, сахараты, напримѣръ, $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO.2H_2O$ и $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$, легко растворимыя въ водѣ. Если такой растворъ кипятить, то выпадаетъ очень трудно растворимый трехкальціевый сахаратъ

$$C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO.3H_2O.$$

Техническое полученіе тростниковаго сахара.

219. Сырымъ матеріаломъ для полученія тростниковаго сахара въ Европѣ является свекловица, въ тропическихъ странахъ—сахарный тростникъ. Сахаръ свеклы и сахарнаго тростника оказывается растворенымъ въ клѣточномъ

соку. Изъ живыхъ клѣтокъ онъ не можетъ диффундировать, потому что между клѣточными стѣнками и клѣточнымъ сокомъ находится протоплазма, образующая полупроницаемую перепонку. Но если свеклу положить въ воду съ температурой 80⁰—90⁰, то протоплазма отмираетъ; она затвердѣваетъ, причемъ образуются тонкія щели, черезъ которыя можетъ диффундировать клѣточный сокъ. Для того, чтобы еще болѣе облегчить эту диффузію, сахарную свекловицу или сахарный тростникъ рѣжутъ на тонкіе ломтики въ 2—3 mm. толщины.

Для того чтобы произвести диффузію съ возможно малымъ количествомъ воды, насколько возможно полнѣе, рѣзка въ желѣзныхъ цилиндрахъ, диффузаторахъ, выщелачивается такимъ образомъ, что свѣжая вода приводится всегда въ сосудъ съ выщелоченными кусками, тогда какъ содержимое сока направляется въ предыдущій сосудъ. Такимъ образомъ, сокъ наиболѣе богатый сахаромъ попадаетъ въ концѣ концовъ въ цилиндръ, только что наполненный свѣжей рѣзкой (принципъ противотока).

Благодаря такому пріему получается растворъ сахара, содержащій приблизительно столько же сахара, какъ сама свекла, именно 12—15%.

Къ этому раствору прибавляютъ извести, чѣмъ достигаются двѣ цѣли. Во-первыхъ, осаждаются содержащіяся въ сокѣ свободныя кислоты (щавелевая, лимонная и др.), а также фосфаты. Удаленіе кислотъ необходимо, потому что иначе при выпариваніи жидкости могла бы произойти инверсія. Во-вторыхъ, известь образуетъ осадки съ бѣлками и пигментами. Для достиженія обѣихъ этихъ цѣлей необходимо прибавлять избытокъ извести, которая отчасти переходитъ въ растворъ въ видѣ сахарата. Для удаленія ея въ жидкость пропускаютъ углекислый газъ, однако въ такомъ количествѣ, чтобы она оставалась слабо щелочной. Осадокъ отдѣляется на фильтръ-прессахъ, а растворъ выпаривается. Для полученія возможно большихъ выходовъ сахара оказалось необходимымъ производить выпариваніе при низкой температурѣ въ вакуумъ-аппаратахъ, въ которыхъ растворъ сахара кипитъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Первымъ продуктомъ концентрированія является *сиропъ*, который естественно, имѣетъ болѣе сильную щелочную реакцію, нежели первоначальный растворъ. Снова пропуская углекислый газъ, вторично осаждаютъ углекислый кальцій; тогда сиропъ оказывается почти нейтральнымъ и, послѣ отфильтровыванія углекислаго кальція, выпаривается до выдѣленія обильнаго количества кристалловъ сахара. Теперь, даютъ охлаждаться, благодаря чему выдѣляется еще больше кристалловъ; въ остаткѣ на ряду съ кристаллами оказывается сиропообразная масса. Послѣдняя отдѣляется отъ кристаллическаго сахара центрифугами.

Для того чтобы заставить этотъ сиропъ кристаллизоваться дальше, его подвергаютъ медленному движенію, что производится механически съ помощью мѣшалки. Когда кристаллизація этимъ путемъ закончилась, снова центрифугируютъ. Полученный теперь въ остаткѣ сиропъ, *патоку*, лучше всего перерабатывать на алкоголь.

Добытый путемъ указанныхъ операцій *тростниковый сахаръ*, еще не чистъ; онъ еще окрашенъ въ бурый цвѣтъ и содержитъ сиропъ. Для очищенія его „раффинируютъ", т.-е., снова растворяютъ, обезцвѣчиваютъ костянымъ углемъ, и безцвѣтный растворъ выпариваютъ въ вакуумъ-аппаратахъ.

Количественное опредѣленіе сахара.

220. Громадное практическое значеніе тростниковаго сахара дѣлаетъ желательнымъ имѣть способъ быстраго и точнаго опредѣленія его въ растворѣ. Для этой цѣли теперь пользуются почти исключительно поляриметромъ, потому что тростниковый сахаръ обладаетъ весьма сильной способностью вращенія: $[\alpha]_D = +66.5^0$ (вправо)—значитъ, незначительное количество сахара производитъ еще ясно замѣтное вращеніе,—а затѣмъ, потому что вращательная способность сахарныхъ растворовъ мало зависитъ отъ температуры и практически почти что пропорціональна концентраціи. Понятно, этотъ методъ предполагаетъ, что въ растворѣ нѣтъ никакихъ другихъ оптически дѣятельныхъ веществъ. Если же таковыя находятся, то они должны быть удалены, или ихъ вращательная способность должна быть принята въ разсчетъ. При опредѣленіи содержанія сахара въ свекловицѣ дѣлаютъ первое, при чемъ осаждаютъ свинцовымъ уксу-

сомъ находящіяся въ испытуемомъ растворѣ вмѣстѣ съ сахаромъ бѣлковыя вещества, также имѣющія вращеніе, и отфильтровываютъ ихъ. Если на ряду съ тростниковымъ сахаромъ въ растворѣ находится какой нибудь другой видъ сахара, то лучше всего предложить другой путь. Допустимъ, напримѣръ, что кромѣ тростниковаго сахара въ растворѣ есть еще глюкоза. Въ такомъ случаѣ можно будетъ сперва опредѣлить вращательную способность даннаго раствора, растворъ будетъ вращать вправо. Если затѣмъ произвести инверсію, то правое вращеніе уменьшается или даже переходитъ въ лѣвое, такъ какъ инвертированный сахаръ вращаетъ влѣво. Если затѣмъ извѣстна вращательная способность, которую показываетъ растворъ инвертированнаго сахара, приготовленный изъ раствора тростниковаго сахара извѣстнаго содержанія, то изъ этихъ двухъ наблюденій можно вывести содержаніе глюкозы и тростниковаго сахара путемъ простого вычисленія.

Скорость инверсіи тростниковаго сахара.

221. Къ инверсіи тростниковаго сахара можно примѣнить тотъ же самый принципъ, какъ и къ омыленію сложныхъ эфировъ (101); согласно этому принципу количество тростниковаго сахара, которое инвертируется въ опредѣленную единицу времени, пропорціонально наличному количеству этого вещества. Если первоначально было количество тростниковаго сахара p, и по истеченіи нѣкотораго времени инвертировалось его x, въ такомъ случаѣ скорость s въ послѣдующую единицу времени можетъ быть выражена

$$s = \frac{dx}{dt} = k(p-x),$$

если k—константа.

Инверсія можетъ быть произведена различными кислотами, и притомъ скорость реакціи зависитъ отъ природы примѣняемой кислоты; такимъ образомъ для k, *константы скорости*, находятъ различныя значенія. Если теперь сравнить значеніе этихъ константъ при различныхъ кислотахъ съ величиной ихъ электролитической диссоціаціи, то *между этими величинами замѣчается пропорціональность*: кислота, сильно расщепляющаяся на іоны, инвертируетъ быстро, слабо диссоціирующая инвертируетъ медленно. Отсюда слѣдуетъ, что только та часть кислотъ, которая электролитически диссоціирована, производитъ инвертирующее дѣйствіе; и если принять во вниманіе, что всѣ кислоты имѣютъ общаго лишь водородъ-іонъ, то приходимъ къ заключенію, что *инверсія обусловливается водородомъ-іоновъ*. Обратно, измѣряя скорость инверсіи, можно опредѣлять концентрацію водорода-іона, напримѣръ, въ растворѣ какой-либо кислой соли.

Если инверсія совершается дѣйствіемъ энзимы, то теченіе реакціи нельзя передать вышеуказанной формулой. Это можно приписать тому обстоятельству, что интенсивность дѣйствія какой нибудь энзимы зависитъ какъ отъ концентраціи тростниковаго сахара, такъ и отъ концентраціи его продуктовъ расщепленія, чего нѣтъ при дѣйствіи какой нибудь кислоты.

222. Алкогольное броженіе сахаристыхъ жидкостей является однимъ изъ самыхъ древнихъ химическихъ процессовъ, какіе мы знаемъ. Въ теченіе предшествующаго столѣтія еще цѣлый рядъ другихъ реакцій былъ признанъ за процессы броженія, такъ, напримѣръ, молочно- и маслянокислое броженіе молочнаго сахара, гніеніе и др. Подъ именемъ процессовъ броженія понимаютъ въ настоящее время цѣлый рядъ наступающихъ при обыкновенной температурѣ и медленно протекающихъ реакцій, которыя большей частью сопровождаются выдѣленіемъ газовъ и положительнымъ тепловымъ эффектомъ, и при которыхъ играютъ роль микроорганизмы (дрожжи, бактеріи, грибы).

Относительно значенія, которое имѣютъ микроорганизмы для про-

цесса броженія, мнѣнія сильно расходились. Либихъ держался того воззрѣнія, что дрожжи, представляютъ собой нѣкоторое органическое вещество, находящееся въ состояніи самопроизвольнаго разложенія и переносящее химическое движеніе на способныя къ броженію вещества; но Пастёръ, опираясь на цѣлый рядъ кропотливыхъ и геніальныхъ изслѣдованій, доказалъ, что броженіе происходитъ только подъ вліяніемъ дрожжевыхъ грибовъ, и что, слѣдовательно, процессъ броженія слѣдуетъ представлять себѣ, какъ физіологическое явленіе, т.-е., какъ результатъ жизнедѣятельности клѣтокъ. Нѣтъ броженія безъ живыхъ дрожжей; это мнѣніе скоро сдѣлалось общепризнаннымъ, и предположеніе Либиха, что дрожжи при этомъ имѣютъ лишь второстепенное значеніе, было совершенно оставлено.

Согласно теоріи Пастёра процессъ броженія неразрывно связанъ съ присутствіемъ и размноженіемъ живыхъ клѣтокъ дрожжей. Разъ только удается отдѣлить одно отъ другого, теорія лишается почвы. Дѣйствительно, Э. Бухнеру это удалось. Онъ растиралъ свѣжія дрожжи съ пескомъ и тѣмъ разрывалъ клѣточныя оболочки. Тѣстообразная масса затѣмъ отжималась подъ очень сильнымъ давленіемъ, и стекающая жидкость, *дрожжевой сокъ*, отдѣлялась отъ взвѣшенныхъ въ ней клѣтокъ. Этотъ дрожжевой сокъ приводитъ въ сильное броженіе растворъ сахара. При этомъ броженіе вызывается не живыми клѣтками, которыя, могли бы тамъ еще находиться, и не живой протоплазмой, потому что можно сперва убить клѣтки, помѣщая ихъ въ ацетонъ, и все таки добытый сокъ не уступаетъ по своему дѣйствію живымъ клѣткамъ [1]).

Броженіе, слѣдовательно, обусловливается растворенными веществомъ, которое по своимъ свойствамъ (оно свертывается отъ нагрѣванія) должно быть отнесено къ бѣлкамъ; оно представляетъ собой родъ энзимы; Бухнеръ назвалъ его *зимазой*. Дрожжевыя клѣтки имѣютъ только то значеніе, что вырабатываютъ зимазу. Аналогичнымъ образомъ Бухнеру удалось доказать, что другіе процессы броженія, какъ молочно-и уксуснокислое производятся также не самими бактеріями, но содержащимися въ нихъ энзимами.

Точный химическій составъ энзимъ представляетъ собой совершенно темный вопросъ. Большинство изъ нихъ до сихъ поръ не удалось получить въ чистомъ видѣ. Равнымъ образомъ еще остается совершенно загадочнымъ, почему энзимы обладаютъ способностью производить указанныя разложенія и расщепленія. Пока что имѣется также лишь весьма отрывочное знаніе тѣхъ условій, отъ которыхъ зависитъ ихъ дѣйствіе. Прежде всего энзимы дѣйствуютъ только при обыкновенной и немного повышенной температурѣ; ниже температуры замерзанія ихъ дѣйствіе прекращается, однако снова начинается съ

---

[1]) Броженіе и послѣ знаменитаго открытія Бухнера все же остается *физіологическимъ* процессомъ, поскольку онъ является источникомъ энергіи для живой клѣтки. *Прим. пер.*

[2]) Превращеніе виннаго спирта въ уксусную кислоту подъ вліяніемъ бактерій никакъ не можетъ быть названо броженіемъ; это есть процессъ дыханія. ***Прим. пер.***

переходомъ къ обыкновенной температурѣ нашей среды; при нагрѣваніи онѣ разлагаются. Далѣе, энзимы становятся недѣятельными отъ присутствія иногда лишь весьма малыхъ количествъ нѣкоторыхъ веществъ „ядовъ“, напримѣръ, синильной кислоты. Въ третьихъ, весьма замѣчательно то, что опредѣленная энзима дѣйствуетъ лишь на нѣкоторыя немногія вещества, оставляя безъ измѣненія другія, имъ подобныя. Такъ изъ числа различныхъ монозъ съ 2—9 атомами C, могутъ подвергаться алкогольному броженію только триозы, гексозы и нонозы, то есть—только тѣ, которыя по ихъ формуламъ могутъ гладко расщепляться на CO_2 и C_2H_6O. Только монозы подвергаются броженію подъ вліяніемъ энзимъ; біозы предварительно расщепляются на монозы. Дрожжи содержатъ энзиму, инвертазу, которая сначала расщепляетъ тростниковый сахаръ на фруктозу и глюкозу. Тѣ виды дрожжей, которые не содержатъ инвертазы, не могутъ сбраживать тростниковый сахаръ; напримѣръ, открытый Бейеринкомъ Schizosaccharomyces octosporus, хотя можетъ сбраживать мальтозу, но не тростниковый сахаръ. Въ самомъ дѣлѣ, этотъ видъ дрожжей не содержитъ инвертазы, но одну только мальтазу (т.-е. энзиму, гидролизующую мальтозу).

Какъ показалъ Фишеръ, своеобразное расщепленіе монозъ энзимами стоитъ въ близкой связи съ ихъ пространственной конфигураціей. Три слѣдующія гексозы, встрѣчающіяся въ природѣ, *d*-глюкоза, *d*-манноза и *d*-фруктоза доступны броженію и ихъ конфигураціи обнаруживаютъ большое сходство между собой:

d-глюкоза	*d*-манноза	*d*-фруктоза	*d*-галактоза
		CH_2OH	
COH	COH	CO	COH
H—OH	HO—H	HO—H	H—OH
HO—H	HO—H	H—OH	HO—H
H—OH	H—OH	H—OH	HO—H
H—OH	H—OH		H—OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

потому что неодинакова только группировка у двухъ верхнихъ углеродныхъ атомовъ. Встрѣчающаяся также въ природѣ *d*-галактоза отличается нѣсколько больше и сбраживается медленнѣе, а нѣкоторыми видами дрожжей не сбраживается совсѣмъ. Зеркальныя изображенія этихъ тѣлъ, *l*-глюкоза и др., также не могутъ бродить.

Причина этого явленія лежитъ, по всей вѣроятности, въ асимметрическомъ строеніи молекулы энзимъ. Дѣло въ томъ, что хотя эти вещества и неизвѣстны въ чистомъ состояніи, однако ихъ связь съ бѣлками настолько ясна, и образованіе изъ послѣднихъ такъ вѣроятно, что ихъ слѣдуетъ разсматривать, безъ сомнѣнія, какъ оптически дѣятельныя, т.-е., какъ асимметрическія молекулы. Это привело къ гипотезѣ, по которой между энзимами и превращаемыми веществами должна существовать аналогія въ молекулярной конфигураціи, въ противномъ случаѣ не происходитъ дѣйствія. Фишеръ далъ весьма удачное сравненіе: молекулы энзимы и вещества должны подходить другъ къ другу, какъ подходятъ замокъ и ключъ.

Если эти соображенія перенести на химическіе процессы въ организмахъ съ болѣе высокимъ развитіемъ, то приходимъ къ представленію, что вообще при превращеніяхъ, въ которыхъ протеиновыя вещества функціонируютъ въ качествѣ активнаго начала, какъ это, несомнѣнно, имѣетъ мѣсто въ протоплазмѣ, конфигурація молекулы часто играетъ такую же большую роль, какъ и ея строеніе. Такъ, напримѣръ, объясняется то явленіе, что изъ двухъ оптически дѣятельныхъ аспарагиновъ одинъ имѣетъ сладкій вкусъ, тогда какъ другой безвкусенъ; что три стереоизомерныя винныя кислоты неодинаково окисляются въ тѣлѣ собаки; что, если *l*- и *d*-арабинозу впрыснуть подъ кожу кролика, то лишь 7.1% первой, а другой 36.0% удаляются безъ измѣненія изъ организма и т. д.

223. Изслѣдованія относительно стереоизомеріи моноз способствовали выясненію вопроса, почему въ растеніяхъ образуются оптически дѣятельныя вещества, тогда какъ въ нашихъ лабораторныхъ опытахъ всегда получаются рацемическія смѣси. Именно, оказалось, что послѣдняго не бываетъ въ томъ случаѣ, когда исходнымъ матеріаломъ является тѣло съ асимметрическимъ строеніемъ. Такъ, изъ маннозы черезъ реакцію съ HCN образуется манногептоновая кислота. Здѣсь опять можно было бы ожидать, какъ во всѣхъ синтезахъ съ HCN, образованія въ одинаковомъ количествѣ двухъ изомерныхъ манногептоновыхъ кислотъ. Однако это не такъ. Образуется только *одна* такая кислота. Слѣдовательно, разъ существуетъ асимметрія, и дальнѣйшее построеніе можетъ протекать въ асимметрическомъ смыслѣ. Допустимъ теперь, что исходя изъ маннозы, трижды примѣняя синтезъ съ HCN, дошли до маннононозы, и что этотъ синтезъ все время протекалъ *односторонне*. Пусть полученная моноза затѣмъ расщеплена тѣмъ или инымъ способомъ на первоначальную гексозу и какой-нибудь продуктъ съ 3 углеродами; въ такомъ случаѣ послѣдній долженъ быть также оптически дѣятельнымъ. *Значитъ, одна дѣятельная молекула производила бы другую дѣятельную.*

По мнѣнію физіологовъ, образованіе сахара въ растеніи совершается въ хлорофильныхъ зернахъ, которыя сами состоятъ изъ оптически дѣятельныхъ веществъ. Можно допустить, что раньше сахара образуются соединенія этихъ веществъ съ угольной кислотой или муравьинымъ альдегидомъ, и что конденсація съ образованіемъ сахара, при существующей уже асимметріи веществъ, протекаетъ также асимметрически. Если принять во вниманіе, что и другія вещества, встрѣчающіяся въ растеніи образуются, вѣроятно, изъ сахара, то объясненіе ихъ оптической дѣятельности въ дальнѣйшемъ не представляетъ никакихъ затрудненій, такъ какъ они произошли изъ оптически дѣятельныхъ веществъ.

Естественно, этимъ ни въ коемъ случаѣ не разрѣшаются еще вопросы, какъ произошло первое оптически дѣятельное тѣло, и почему природа не создала также химическаго зеркальнаго изображенія существующей флоры и фауны, такъ какъ первоначально условія для ихъ происхожденія, по даннымъ современнымъ знаніямъ, все таки должны были быть одинаковыми.

III. Полиозы.

Раффиноза, $C_{18}H_{32}O_{16}+5H_2O$.

224. Триозы извѣстны лишь въ небольшомъ числѣ; формула ихъ $3C_6H_{12}O_6-2H_2O=C_{18}H_{32}O_{16}$; наиболѣе извѣстна раффиноза. Это тѣло представляетъ собой гексотріозу, такъ какъ при гидролизѣ, присоединяя два моля воды, она даетъ равное число молекулъ *d*-фруктозы, *d*-глюкозы и галактозы. При осторожной операціи удается расщепить количественно раффинозу сперва на *d*-фруктозу и біозу (*мелибіоза*), которая, подобно молочному сахару, въ свою очередь способна расщепляться на *d*-глюкозу и галактозу, однако, она не тождественна съ молочнымъ сахаромъ.

Раффиноза не показываетъ реакцій сахара: напримѣръ, она индифферентно относится къ щелочному раствору мѣди. Слѣдовательно, ея структуру слѣдуетъ представлять въ слѣдующемъ видѣ:

$$C_6H_{11}O_5 < O . C_6H_{10}O_4 < O > C_6H_{11}O_5,$$

такъ какъ въ ней не имѣется свободной карбонильной группы. Образующаяся изъ нея мелебиоза даетъ реакціи сахаръ, поэтому она должна содержать въ себѣ карбонильную группу, способную къ реакціямъ, т. е., должна имѣть строеніе

$$C_6H_{11}O_5 < O . C_6H_{11}O_5 ::::.$$

Отсюда слѣдуетъ, что *расщепленіе* на монозу и биозу должно происходить *на мѣстѣ дикарбонильной связи*, такъ какъ иначе образовалась бы биоза $C_6H_{11}O_5 < O > C_6H_{11}O_5$, не содержащая свободной карбонильной группы.

Раффиноза кристаллизуется въ красивыхъ, тонкихъ призмахъ съ 5 мол. воды. Тростниковый сахаръ, къ которому примѣшано нѣкоторое количество этого вещества, кристаллизуется въ видѣ своеобразныхъ острыхъ кристалловъ.

Въ маннѣ находится *тетроза*, называемая маннеотетроза, которая при гидролизѣ расщепляется на 2 мол. галактозы, 1 мол. глюкозы и 1 мол. фруктозы:

$$\underset{\text{Маннеотетроза}}{C_{24}H_{42}O_{21}+3H_2O} = \underset{\text{галактоза}}{2C_6H_{12}O_6}+\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}+\underset{\text{фруктоза.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Высшія полиозы.

225. Большинство ихъ аморфно и не имѣетъ сладкаго вкуса; многія нерастворимы въ водѣ. Путемъ гидролиза онѣ расщепляются на монозы, именно, пентозы или гексозы, такъ что и здѣсь слѣдуетъ допустить кислородную связь между монозами. Молекулярный вѣсъ полиозъ неизвѣстенъ; однако, несомнѣнно, онъ очень великъ. Формулы ихъ можно представить выраженіемъ $n.C_6H_{12}O_6-(n-1)H_2O$. Если n очень велико, то выраженіе приближается къ $n.C_6H_{12}O_6 - n.H_2O = n(C_6H_{10}O_5)$. Это есть составъ, который находятъ путемъ элементарнаго анализа полиозъ.

Почти всѣ полиозы при гидролизѣ даютъ монозы съ одинаковымъ числомъ C-атомовъ; въ растительной слизи (сѣмена льна) бываютъ однако нѣкоторыя полиозы, которыя могутъ расщепляться на гексозу и пентозу.

Крахмалъ.

226. Крахмалъ является однимъ изъ первыхъ продуктовъ ассимиляціи въ живомъ растеніи. Онъ находится въ различныхъ тканяхъ и органахъ растенія, и при томъ отлагается въ видѣ микроскопическихъ зернышекъ въ растительныхъ клѣткахъ; зернышки весьма различны по своей величинѣ и формѣ; они бываютъ шаровидной, овальной формы и т. д., какъ это показываютъ рис. 71 и 72.

Крахмалъ нерастворимъ въ холодной водѣ, въ горячей сильно набухаетъ (клейстеръ), не переходя собственно въ растворъ. Отъ разведеннаго раствора іода онъ окрашивается въ интенсивный синій цвѣтъ; это отношеніе служитъ реакціей на крахмалъ. При кипяченіи съ разведенными кислотами крахмалъ сполна расщепляется; при этомъ образуется только d-глюкоза. При обработкѣ клейстера діастазомъ наблюдается сначала растворение, затѣмъ наступаетъ расщепленіе

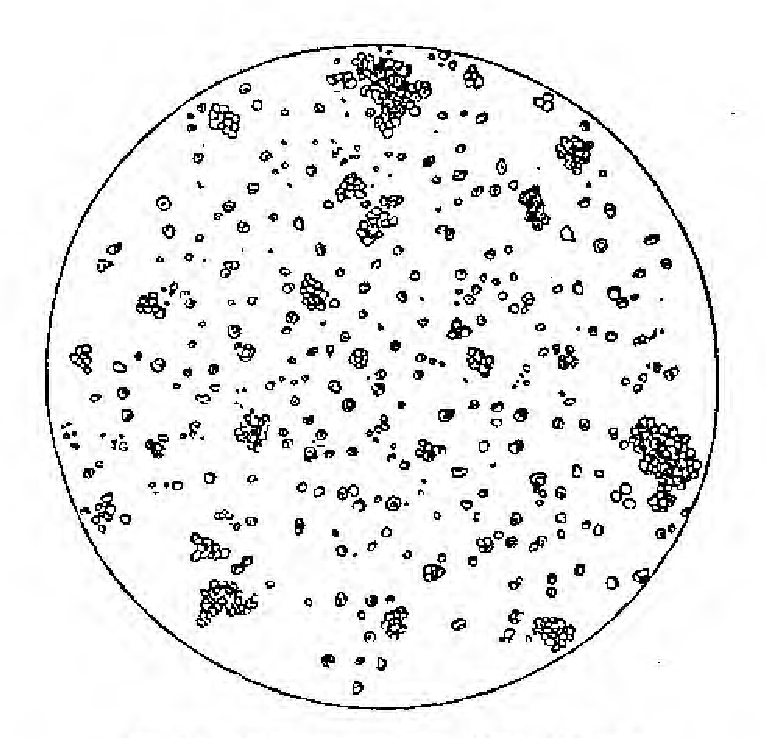


Рис. 71. Крахмалъ изъ риса. Увел. 320 разъ.

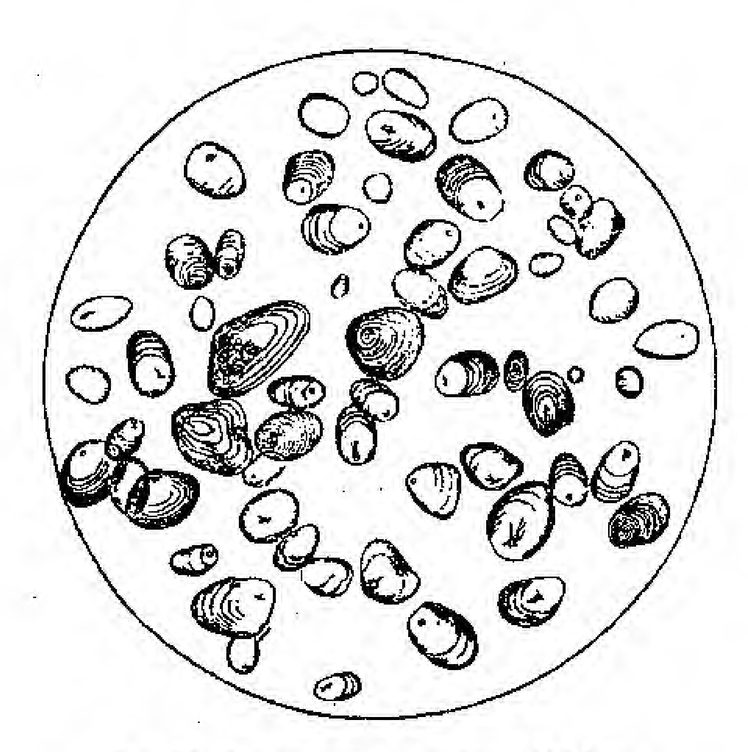


Рис. 72. Картофельная мука. Увел. 250 разъ.

молекулы, и въ концѣ концовъ въ результатѣ получается мальтоза (и изомальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$). При обѣихъ операціяхъ образуются промежуточные продукты, гуммиобразныя тѣла, полиозы, молекулы которыхъ меньше, чѣмъ у крахмала; они называются *декстринами.*

Декстринъ образуется также при нагрѣваніи крахмала самого по себѣ или съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты (до 110°). Крахмалъ не показываетъ реакцій монозъ; онъ не возстановляетъ щелочного раствора мѣди, не осмоляется отъ щелочей и не даетъ соединенія съ фенилгидразиномъ. Слѣдовательно, молекула крахмала не содержитъ свободной карбонильной группы и отвѣчаетъ поэтому схемѣ:

$$C_6H_{10}O_5 < O \ldots C_6H_{10}O_4 < O > C_6H_{10}O_4 \ldots O > C_6H_{10}O_5.$$

Однако, можно поставить вопросъ, можетъ быть, въ молекулѣ крахмала находится больше, чѣмъ одна дикарбонильная связь, т.-е., его формула представляется, напримѣръ, схемой

$$C_6H_{10}O_5 < O \ldots C_6H_{10}O_4 < O > C_6H_{10}O_4 \cdot O > C_6H_{10}O_5 \ldots$$

$$\ldots O > C_6H_{10}O_4 < O > C_6H_{10}O_4 \cdot O > C_6H_{10}O_5\ O > C_6H_{10}O_5 \ldots O > C_6H_{10}O_5.$$

На этотъ вопросъ приходится отвѣтить отрицательно, потому что при гидролизѣ такого тѣла на ряду съ *d*-глюкозой должно появиться также другое вещество $> C_6H_{12}O_6 <$ съ двумя карбонильными группами; однако, образованіе таковаго при гидролизѣ крахмала не наблюдается.

Декстринъ реагируетъ съ фенилгидразиномъ и обнаруживаетъ также другія реакціи монозъ: возстановленіе щелочнаго раствора мѣди и желтое окрашиваніе со щелочами. Поэтому въ немъ нужно допустить присутствіе свободнаго карбонила.

Техническое полученіе крахмала.

227. Въ принципѣ оно весьма просто. Сырыми матеріалами являются большей частью картофель, рисъ и пшеница. Для добыванія крахмала изъ картофеля, его тонко размалываютъ, отчего разрушаются клѣточныя оболочки, въ которыхъ заключены крахмальныя зерна. Послѣднія мѣсятъ на ситахъ подъ струей воды, крахмалъ вымывается и проходитъ черезъ отверстія сита, тогда какъ клѣточныя оболочки и пр. задерживаются. Послѣ того какъ крахмалъ осѣлъ на днѣ, его медленно высушиваютъ.

Техническій крахмалъ находитъ примѣненіе для различныхъ цѣлей; напримѣръ, въ видѣ клейстера для склеиванія въ переплетномъ дѣлѣ и для „накрахмаливанія“ бѣлья. Послѣднее основано на томъ, что клейстеръ, нанесенный на бѣлье, отъ горячаго утюга превращается въ декстринъ, который образуетъ на ткани крѣпкій блестящій налетъ.

Крахмалъ является важной составной частью нашихъ питательныхъ веществъ и, какъ таковой, имѣетъ громадное значеніе.

Гликогенъ, $(C_6H_{10}O_5)_x$,

228. *крахмалъ печени*, находится въ *животномъ* организмѣ, и этимъ отличается отъ остальныхъ видовъ крахмала, которые являются продуктомъ жизни растеній. Обыкновенно его изолируютъ изъ печени; много гликогена содержатъ въ себѣ устрицы. Гликогенъ образуетъ бѣлый аморфный порошокъ, который набухаетъ при кипяченіи въ водѣ, давая опалесцирующую жидкость; при гидролизѣ его образуется только *d*-глюкоза.

Повидимому, существуютъ различные виды гликогена, смотря по тому животному, изъ котораго онъ былъ добытъ.

Целлюлёза, $(C_6H_{10}O_5)_x$.

229. Целлюлёза есть полиоза съ весьма высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ. Клѣточныя стѣнки растеній состоятъ, главнымъ образомъ, изъ целлюлёзы. Въ древесинѣ деревьевъ и пр. находится также одно целлюлёзоподобное вещество, инкрустирующее вещество или *лигнинъ*, который, по всей вѣроятности, не представляетъ собой полиозы. Целлюлёза весьма устойчива къ дѣйствію разведенныхъ кислотъ и щелочей; этимъ отношеніемъ пользуются для техническаго добыванія целлюлёзы изъ растительныхъ веществъ, чтобы удалить инкрустирующее вещество. *Полотно, ситецъ, бумага* состоятъ почти сполна изъ целлюлезы; лучшая фильтровальная бумага представляетъ собой почти химически чистую целлюлёзу. Обрабатывая крѣпкой сѣрной кислотой, послѣдующимъ кипяченіемъ съ разведенной, ее можно сполна гидролизировать. Целлюлёза изъ хлопчатой бумаги (*вата*), бумаги и т. д. даетъ въ такомъ случаѣ почти исключительно *d*-глюкозу; целлюлёза изъ кофейныхъ сѣмянъ, кокоса и т. д. даетъ *d*-манпозу. Отъ кратковременной обработки крѣпкой сѣрной кислотой целлюлёза переходитъ въ коллоидальную модификацію, *амилоидъ*, который отъ іода окрашивается въ синій цвѣтъ. Это отношеніе служитъ для открытія целлюлёзы. Целлюлёза растворима въ амміачномъ растворѣ окиси мѣди (реактивъ Швейцера) и осаждается изъ такого раствора кислотами и солями; послѣ высушиванія она образуетъ аморфный порошокъ.

При обработкѣ целлюлёзы изъ фильтровальной бумаги, ваты и пр. уксуснымъ ангидридомъ и концентрированной сѣрной кислотой образуется восьми-ацетильное производное одной біозы, изъ котораго она сама можетъ быть получена омыленіемъ спиртовымъ ѣдкимъ кали. Она получила названіе *целлозы* и при инверсіи даетъ глюкозу. Целлоза является простѣйшей полиозой изъ целлюлёзы, подобно тому, какъ мальтоза—простѣйшая полиоза изъ крахмала. Отсюда вытекаетъ важное не только въ химическомъ отношеніи, но и съ точки зрѣнія растительной физіологіи, обстоятельство, что целлюлёза и крахмалъ—по существу различныя вещества, и что первую нельзя разсматривать, напримѣръ, какъ болѣе полимеризованный крахмалъ.

Техническое примѣненіе целлюлезы.

230. Въ промышленности целлюлёза находитъ примѣненіе въ разнообразныхъ формахъ. *Льняная пряжа* добывается изъ стеблей волокнистыхъ растеній. Благодаря устойчивости целлюлёзы къ химическимъ воздѣйствіямъ лубяное волокно можетъ быть отдѣлено отъ прочихъ частей волокнистаго стебля различными путями. Въ практикѣ это достигается только путемъ гніенія. Освобожденное такимъ образомъ волокно имѣетъ сѣрый цвѣтъ, отбѣливается или расстиланіемъ на травѣ или дѣйствіемъ бѣлильной извести.

Въ прежнее время *писчая бумага* готовилась почти исключительно изъ тряпья, теперь масса ея вырабатывается изъ дерева или соломы. Для фабрикаціи бумаги нужно разбить на волокна древесину или солому и по возможности освободить отъ примѣшанныхъ къ нимъ веществъ (смола и инкрустирующія вещества). Это достигается нагрѣваніемъ дерева съ растворомъ кислаго сѣрнистокислаго кальція или для соломы нагрѣваніемъ съ ѣдкимъ натромъ подъ давленіемъ. Благодаря этому инкрустирующія вещества въ наибольшей части переходятъ въ растворъ; вмѣстѣ съ тѣмъ матеріалъ отбѣливается, и

остающаяся целлюлёза легко можетъ быть раздѣлена на тонкія волокна, что и требуется для приготовленія бумажной массы. Однако, такимъ путемъ не удается удалить лигнинъ. Отъ этого происходитъ, что такая бумага еще показываетъ реакціи на лигнинъ. Реакціи эти: анилиновыя соли производятъ желтое пятно; если смочить бумагу, содержащую лигнинъ, растворомъ флороглюцина въ концентрированной соляной кислотѣ, то она окрашивается въ красный цвѣтъ.

Пергаментная бумага получается смачиваніемъ въ теченіе нѣсколькихъ секундъ непроклеенной бумаги крѣпкой сѣрной кислотой и промываніемъ водой. На поверхности при этомъ образуется слой амилоида.

Азотнокислые эфиры целлюлёзы.

231. Если обработать хлопчатую бумагу смѣсью азотной и сѣрной кислоты, то, смотря по концентраціи взятой кислоты и продолжительности ея дѣйствія, получаются различные эфиры азотной кислоты отъ моно-до тринитрата, если разсчетъ вести на эмпирическую формулу клѣтчатки $C_6H_{10}O_5$.

Смѣсь одно и двухзамѣщеннаго азотнокислаго эфира, растворенная въ смѣси алкоголя и эфира, даетъ *коллодій*, который послѣ испаренія растворителей, оставляетъ прозрачную пленку; онъ примѣняется въ медицинѣ для закрыванія небольшихъ ранъ, для остановки крови и въ качествѣ склеивающаго и связывающаго средства. До введенія сухихъ пластинокъ коллодіемъ пользовались въ фотографіи для изготовленія свѣточувствительныхъ пластинокъ. *Целлюлоидъ* готовится изъ коллодіонной ваты, которая отличается отъ хлопчатобумажнаго пороха растворимостью въ смѣсь спирта и эфира.

Высшихъ эфировъ, чѣмъ тринитратъ, нельзя приготовить. При этомъ целлюлеза переходитъ въ оксицеллюлезу, потому что при обработкѣ трехзамѣщеннаго эфира азотной к. (тринитратъ) хлористымъ желѣзомъ не регенерируется целлюлеза, но получается оксицеллюлеза, тогда какъ, напр., азотнокислый эфиръ маннита снова переводится въ маннитъ. Оксцеллюлеза имѣетъ формулу $(C_{24}H_{40}O_{21})x = [(C_6H_{10}O_5)_3 + C_6H_{10}O_6]x$ и ея трехазотный эфиръ выражается формулой: $[C_6H_7(NO_2)_3O_5]_3 + C_6H_7(NO_2)_3O_6$.

Трехазотный эфиръ целлюлезы образуетъ хлопчатобумажный порохъ, который на ощупь болѣе жёстокъ и, благодаря сильной взрывчатости, находитъ обширное примѣненіе въ артиллерійскомъ дѣлѣ. Хлопчатобумажный порохъ, зажженный на воздухѣ, вспыхиваетъ безъ взрыва, но очень энергично взрываетъ, если воспламеняется отъ гремучей ртути или отъ удара. При этомъ появляются только газообразные продукты, именно, азотъ, водородъ, водяной паръ, окись углерода и двуокись углерода. Благодаря своему очень бризантному дѣйствію въ этой формѣ онъ не годится для зарядженія огнестрѣльныхъ орудій.

При смачиваніи ацетономъ или уксуснымъ эфиромъ хлопчатобумажный порохъ переходитъ въ аморфную просвѣчивающую массу, которая въ зерненомъ видѣ взрываетъ медленнѣе, чѣмъ первоначальный хлопчатобумажный порохъ, и тогда годится для огнестрѣльныхъ орудій. Въ этой формѣ онъ образуетъ хлопчатобумажный порохъ или иначе *бездымный* или *малодымный* порохъ.

Трехазотный эфиръ находитъ примѣненіе при фабрикаціи *искусственнаго шелка* по способу de Chardonnet. Для этой цѣли растворъ названной нитроцеллюлезы въ смѣси алкоголя и эфира продавливаютъ подъ давленіемъ 40—50 атм. черезъ весьма тонкія стеклянныя трубочки и такимъ образомъ придаютъ ей форму нитей. 10—20 такихъ нитей, взятыхъ вмѣстѣ, составляютъ нить, идущей на ткань. Если обработать ихъ растворомъ сѣрнистаго кальція (приготовленнаго изъ содовыхъ остатковъ при Леблановскомъ способѣ), то удаляются группы NO_2 азотнокислаго эфира; такимъ образомъ, обратно получается почти чистая целлюлёза, которая имѣетъ совершенно видъ шелка.

Амидныя производныя альдегидовъ и кетоновъ.

232. Извѣстно лишь немного представителей этого класса тѣлъ. *Амидоуксусный альдегидъ*, $CH_2NH_2.C{}^{H}_{O}$, можетъ быть полученъ изъ амидоацеталя $CH_2NH_2.CH(OC_2H_5)_2$, который въ свою очередь получается изъ монохлораце-

тали $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$. Онъ очень непроченъ. *Мускаринъ* представляетъ собой, можетъ быть, соотвѣтствующее триметиламмонiевое основанiе:

$$\begin{array}{l} CH_2.N(CH_3)_3OH \\ \vert \\ C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}+H_2O \end{array}$$

Это соединенiе встрѣчается въ нѣкоторыхъ растенiяхъ (напримѣръ, Agaricus muscarius), кристаллизуется и обладаетъ весьма ядовитыми свойствами.

Панцырь ракообразныхъ состоитъ, кромѣ неорганическихъ веществъ, главнымъ образомъ, изъ *хитина*, который лучше всего можно приготовить изъ панцырей и клешней омаровъ. При кипяченiи хитина съ концентрированной соляной кислотой онъ почти сполна переходитъ въ солянокислый *глюкозаминъ*, $C_6H_{13}O_5N.HCl$, прекрасно кристаллизующiйся. Это соединенiе содержитъ одну группу NH_2: дѣло въ томъ, что при дѣйствiи азотистой кислоты выдѣляется азотъ, какъ у первичныхъ аминовъ, и образуется соединенiе $C_6H_{12}O_6$ (*хитоза*), которая обладаетъ свойствами альдозы, напр., бромной водой можетъ быть окислена въ одноосновную кислоту (хитоновая к.), а эта послѣдняя—азотной кислотой въ двухосновную (изосахарная к.). Связь глюкозамина съ глюкозой вытекаетъ изъ того, что фенилгидразиномъ онъ можетъ быть переведенъ въ глюкозазонъ.

Если солянокислый глюкозаминъ обработать бромомъ, то образуется *d-глюкозаминовая к.*, $CH_2OH.(CHOH)_3.CHNH_2.CO_2H$; она была приготовлена синтетически Э. Фишеромъ слѣдующимъ образомъ. При дѣйствiи аммiака и синильной к. на *d*-арабинозу, получается $CH_2OH.(CHOH)_3.CHNH_2.CN$ (199,3), который съ помощью концентрированной соляной кислоты превращается въ $CH_2OH.(CHOH)_3.CHNH_2.CO_2H$. Это соединенiе тождественно съ глюкозаминовой к. Такъ какъ его удалось возстановить по 210,5, то былъ полученъ самый глюкозаминъ, который оказался вполнѣ тождественнымъ съ природнымъ продуктомъ.

Альдегидо- и кетонокислоты.

Глiоксилевая кислота, $CO_2H.CHO+H_2O$.

233. Эта кислота является первымъ членомъ въ ряду альдегидокислотъ. Она находится въ незрѣлыхъ фруктахъ и можетъ быть приготовлена синтетически изъ дибромуксусной кислоты нагрѣванiемъ съ водой. Она образуется также при окисленiи алкоголя азотной кислотой путемъ, указаннымъ при глiоксалѣ (202) или электровозстановленiемъ щавелевой кислоты.

Глiоксилевая кислота не можетъ быть освобождена, безъ разложенiя, отъ одной молекулы воды, которую она содержитъ по вышеуказанной формулѣ; то же самое касается ея солей. По этой причинѣ допускаютъ такъ же, какъ у хлорала, химическую связь въ водой: $CH(OH)_2.CO_2H$. Въ этихъ обоихъ тѣлахъ альдегидная группа $-C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$ находится подъ влiянiемъ сильно отрицательной группы $-CCl_3$ и $-CO_2H$. Впрочемъ, глiоксилевая кислота показываетъ всѣ свойства альдегидовъ; она возстановляетъ аммiачный растворъ серебра, присоединяетъ кислый сѣрнистокислый натрiй, образуетъ оксимъ и т. д. При кипяченiи съ ѣдкимъ кали она даетъ гликолевую и щавелевую кислоты, образованiе которыхъ можно объяснить, допустивъ, что присоединенiе молекулы воды къ двумъ молекуламъ глiоксилевой кислоты

происходитъ такимъ образомъ, что одна присоединяетъ оба водорода, другая кислородъ:

$$\begin{matrix} & H \leftarrow H \nearrow H & \\ CO_2H{\cdot}C & + \quad O + & C{\cdot}CO_2H = CO_2H{\cdot}CH_2OH + HO_2C{\cdot}CO_2H. \\ & O \leftarrow H \quad O & \end{matrix}$$

Пировиноградная кислота, $CH_3.CO.CO_2H$.

234. Эта кислота является первымъ членомъ въ ряду кетонокислотъ; она обязана своимъ названіемъ полученію изъ винной к., $CO_2H.CHOH.CHOH.CO_2H$, и виноградной кислоты дестилляціей съ кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ. Вѣроятно, при этомъ сначала образуется изъ винной кислоты, отщепленіемъ CO_2, глицериновая кислота, которая затѣмъ, отщепляя 1 моль воды, переходитъ въ пировиноградную к.

$$\underset{\text{глицериновая кислота}}{CO_2H.CHOH.CH_2OH} - H_2O = CO_2H.C(OH):CH_2,$$

$$\text{которая перегруппировывается въ } \underset{\text{пировиноградная кислота}}{CO_2H.CO.CH_3}.$$

Подтвержденіемъ такого взгляда является тотъ фактъ, что и глицериновая к., при нагрѣваніи съ $KHSO_4$, даетъ пировиноградную кислоту. Синтетически она получается дѣйствіемъ хлористаго ацетила на ціанистый калій и омыленіемъ образовавшагося нитрила:

$$CH_3.COCl \longrightarrow CH_3.CO.CN \longrightarrow CH_3.CO.CO_2H.$$

Этотъ способъ полученія является общимъ для α-кетонокислотъ.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой до 150° пировиноградная кислота расщепляется на углекислоту и уксусный альдегидъ:

$$CH_3.CO.\boxed{CO_2}H = CH_3.C{}^{H}_{O} + CO_2.$$

Пировиноградная кислота — жидкость, уд. вѣсъ 1.27 при 20°, т. пл. + 9°, т. кип. 165°; въ водѣ она растворима во всѣхъ пропорціяхъ; запахъ ея напоминаетъ уксусную кислоту. Пировиноградная кислота значительно сильнѣе, чѣмъ пропіоновая; для послѣдней $K = 0.00134$, тогда какъ для пировиноградной $K = 0.56$, что слѣдуетъ приписать тому обстоятельству, что карбонильная группа находится въ непосредственномъ сосѣдствѣ съ карбоксиломъ.

Она обладаетъ всѣми свойствами кетона: образуетъ оксимъ, гидразонъ, присоединяетъ синильную кислоту и т. д.

При электролизѣ концентрированнаго раствора K-соли пировиноградной кислоты образуется уксусная кислота и діацетилъ. Первая образуется дѣйствіемъ кислотнаго аніона на гидроксилъ іонъ:

$$CH_3CO.COO' + OH' = CH_3{\cdot}COOH + CO_2;$$

послѣдній—соединеніемъ двухъ кислотныхъ аніоновъ съ отщепленіемъ CO_2:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.COO' \\ CH_3.CO.COO' \end{matrix} = CH_3.CO.CO.CH_3 + 2CO_2.$$

Аналогично протекаетъ электролизъ K-солей другихъ кетонокислотъ.

Ацетоуксусная кислота, $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$.

235. Эта β-кетонокислота сама по себѣ имѣетъ мало значенія. Она встрѣчается въ мочѣ больныхъ сахарной болѣзнью. Но гораздо большее значеніе имѣетъ ея этиловый эфиръ, *ацетоуксусный эфиръ*.

Этотъ эфиръ готовится по методу конденсаціи (**203**): дѣйствіемъ натрія на уксусный эфиръ, при чемъ и въ этомъ случаѣ къ уксусному эфиру долженъ быть прибавленъ алкоголь:

$$CH_3.C\left\langle\begin{matrix}O\\OC_2H_5\end{matrix}\right. \rightarrow CH_3.C\left\langle\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Big| C.CO_2C_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3.C\left\langle\begin{matrix}ONa\\CH.CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. \quad \text{или} \quad CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$$

Обрабатывая это Na-соединеніе разведенными кислотами получаютъ ацетоуксусный эфиръ.

Справедливость такого объясненія метода какъ въ этомъ, такъ и въ другихъ случаяхъ, была доказана тѣмъ, что уксусный эфиръ, тщательно очищенный отъ алкоголя, не превращается натріемъ въ ацетоуксусный эфиръ.

Ацетоуксусный эфиръ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ запахомъ, т. к. 181° и уд. в. 1.030 (15°). Онъ мало растворимъ въ водѣ; можетъ расщепляться по двумъ направленіямъ. Смотря по характеру получающихся продуктовъ, *расщепленіе* называютъ *кетоннымъ* или *кислотнымъ*.

Первое происходитъ при нагрѣваніи съ разведенными кислотами, при чемъ образуются ацетонъ, углекислота и спиртъ:

$$\begin{matrix}CH_3.CO.CH_2 & CO_2 & C_2H_5\\ + H & & OH\end{matrix} = CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Кислотное расщепленіе совершается при нагрѣваніи съ сильными щелочами:

$$\begin{matrix}CH_3.CO & CH_2.CO_2 & C_2H_5\\ + OH & H \quad + \quad H & OH\end{matrix} = CH_3.COOH + CH_3.COOH + C_2H_5OH.$$

Такое двойное расщепленіе и возможность съ помощью натроваго производнаго вводить различныя группы въ молекулу ацетоуксуснаго эфира придаютъ ему громадное значеніе для синтетическихъ цѣлей. Если натрій замѣстить группой R, то получается соединеніе

$$CH_3.CO.CHR.CO_2C_2H_5,$$

а изъ него кетоннымъ расщепленіемъ—кетонъ $CH_3.CO.CH_2R$. Слѣдовательно, въ этомъ процессѣ имѣется общій методъ приготовленія *метилкетоновъ* (**110**).

Съ другой стороны, примѣняя кислотное расщепленіе, на ряду съ уксусной кислотой получаютъ кислоту $RH_2C.CO_2H$, что даетъ общій методъ для синтеза одноосновныхъ кислотъ.

Въ соединеніи $CH_3.CO.\ddot{C}\ddot{H}R.CO_2C_2H_5$ опять-таки водородъ $\ddot{H}$ можетъ быть замѣщенъ натріемъ; этотъ натрій можетъ обмѣниваться на большинство радикаловъ, и такимъ образомъ получаются соединенія:

$$CH_3.CO.CRR'.CO_2C_2H_5.$$

Пользуясь кетоннымъ или кислотнымъ расщепленіемъ, получаютъ соединенія:

$$CH_3.CO.CHRR' \text{ или } CHRR'.CO_2H.$$

Благодаря такой многосторонности число тѣлъ, приготовленныхъ синтетически изъ ацетоуксуснаго эфира, оказывается весьма большимъ. Практически такого рода синтезы выполняются такъ же, какъ и синтезъ съ помощью малоноваго эфира (166).

Примѣры.

1) Встрѣчающійся въ мятѣ (Ruta graveolens) *метилнонилкетонъ* былъ полученъ дѣйствіемъ *н*-іодистаго октила на натровое производное ацетоуксуснаго эфира:

$$\begin{array}{c} CH_3.CO.CH\underline{Na + J}C_8H_{17} \longrightarrow CH_3.CO.CH.C_8H_{17} \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO_2C_2H_5 \qquad\qquad\qquad\qquad CO_2C_2H_5 \end{array};$$

кетонное расщепленіе $\longrightarrow CH_3.CO.CH_2.C_8H_{17}$.

Путемъ кислотнаго расщепленія октилацетоуксуснаго эфира получается каприновая кислота $C_{10}H_{20}O_2$, у которой, слѣдовательно, углеродная цѣпь должна имѣть нормальное строеніе (114).

2) Гептиловая кислота, полученная синтезомъ съ HCN и т. д. (212,2) изъ *d*-фруктозы, синтезирована введеніемъ метила и *н*-бутила въ ацетоуксусный эфиръ, и потому является метил-*н*-бутилуксусной кислотой:

$$\begin{array}{c} CH_3.CO.CHNa \longrightarrow CH_3.CO.CH.CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad | \qquad \longrightarrow \\ CO_2C_2H_5 \qquad\quad CO_2C_2H_5 \end{array}$$

метилацетоуксусный эфиръ

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CH_3.CO.CNaCH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} \longrightarrow CH_3.CO.C\begin{cases} CH_3 \\ C_4H_9 \\ CO_2C_2H_5 \end{cases};$$

метилбутилацетоуксусный эфиръ.

кислотное расщепленіе дало: $\begin{array}{c} CH_3.CH.C_4H_9 \\ | \\ CO_2H \end{array}$.

3) γ-кетонокислоты были получены конденсаціей α-галоидопроизводныхъ жирныхъ кислотъ съ ацетоуксуснымъ эфиромъ и послѣдующимъ кислотнымъ расщепленіемъ:

$$\begin{array}{c} CH_3.CO.CH\boxed{Na + X}\overset{R}{C}H \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO_2C_2H_5 \qquad CO_2C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3.CO.CH-\overset{R}{C}H.CO_2C_2H_5; \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

кетонное расщепленіе даетъ $\underset{\gamma}{CH_3.CO.CH_2}.\underset{\beta}{CHR}.\underset{\alpha}{CO_2H}$.

4) Если на *Na*-производное ацетоуксуснаго эфира дѣйствовать іодомъ, то натрій отщепляется, и два остатка соединяются между собой:

$$\begin{matrix} CH_3CO.CH\,Na & + J_2 + & Na\,HC.CO.CH_3 \\ | & & | \\ CO_2C_2H_5 & & CO_2C_2H_5 \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} CH_3CO.CH & - & CH.CO\,CH_3 \\ | & & | \\ CO_2C_2H_5 & & CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2NaJ.$$

Образуется диацетилянтарный эфиръ, который при кипяченіи съ 20% растворомъ поташа легко отщепляетъ углекислоту и алкоголь и переходитъ въ *ацетонилацетонъ* (203):

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH & - & CH.CO.CH_3 \\ H & & H \\ C_2H_5\ O_2C & CO_2 & C_2H_5 \\ OH & & OH \end{matrix} \longrightarrow CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3.$$

ацетонилацетонъ

На основаніи этого синтеза вытекаетъ его структура, какъ 1-4-дикетона.

Левулиновая кислота, $CH_3.CO\,CH_2.CH_2CO_2H$.

236. Эта кислота является простѣйшей *γ-кетонокислотой*; она можетъ быть получена только что разсмотрѣннымъ путемъ изъ ацетоуксуснаго эфира и монохлоруксуснаго эфира. Въ вышеприведенныхъ формулахъ въ такомъ случаѣ $R=H$. Въ **212**,6 мы уже видѣли, что она образуется при кипяченіи гексозъ съ концентрированной соляной кислотой. Въ этомъ же состоитъ способъ ея полученія.

Левулиновая кислота кристаллизуется, плавится при 33.5° и кипитъ при 250° съ незначительнымъ разложеніемъ. Она можетъ образовать оксимъ и гидразонъ и присоединяетъ синильную кислоту; короче говоря, она обнаруживаетъ всѣ реакціи кетоновъ.

Двухосновныя кетонокислоты. 1) Мезоксалевая кислота, $C_3H_2O_5 + H_2O$.

237. Эта кислота представляетъ примѣръ *двухосновной кетонокислоты*. Ея структура вытекаетъ на основаніи образованія изъ диброммалоноваго эфира $Br_2C.(CO_2C_2H_5)_2$ кипяченіемъ съ баритовой водой:

$$(C_2H_5O_2C)_2.C\,Br_2 + Ba\,(OH)_2 = (C_2H_5O_2C)_2.C(OH)_2 + BaBr_2.$$

Мезоксалевая кислота, важный продуктъ расщепленія мочевой кислоты, подобно гліоксилевой (**233**), не можетъ быть получена безъ 1 моля воды, которая указана въ ея формулѣ. Впрочемъ, извѣстенъ эфиръ безводной кислоты, крайне легко присоединяющій воду. Такимъ образомъ, свободной кислотѣ нужно приписать структуру $(CO_2H)_2C(OH)_2$; однако, она обладаетъ большинствомъ свойствъ кетоновъ подобно тому, какъ хлораль и гліоксилевая кислота показываютъ большинство свойствъ альдегидовъ. При кипяченіи съ водой мезоксалевая кислота отщепляетъ углекислоту и переходитъ въ гліоксилевую кислоту:

$$CO_2\,H.C(OH)_2.COOH.$$

Такъ какъ углеродный атомъ здѣсь связанъ съ четырьмя отрицательными группами, то легкое отщепленіе CO_2 не представляетъ ничего страннаго; здѣсь оно происходитъ, въ сущности, легче, чѣмъ у малоновой кислоты, которая отдаетъ CO_2 лишь при нагрѣваніи выше своей точки плавленія (до 140—150°).

2) Щавелевоуксусный эфиръ.

Это соединеніе получается конденсаціей щавелеваго и уксуснаго эфировъ:

$$C_2H_5O_2C{-}CO_2C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5O_2C{-}C{<}\begin{matrix}ONa & H \\ OC_2H_5 + & H.C.CO_2C_2H_5 \\ OC_2H_5 & H\end{matrix} \longrightarrow$$

щавелевый эфиръ. — продуктъ присоединенія *Na*-этилата.

$$\longrightarrow C_2H_5O_2C.C(ONa){=}CH.CO_2C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5O_2C.CO \overset{II}{\vdots} CH_2 \overset{I}{\vdots} CO_2C_2H_5.$$

щавелевоуксусный эфиръ.

Щавелевоуксусная к. можетъ быть получена также изъ винной к. съ помощью одной реакціи, идущей при низкой температурѣ (здѣсь нѣтъ нужды разбирать эту реакцію).

Это соединеніе, подобно ацетоуксусному эфиру, присоединяя воду, можетъ подвергаться расщепленію двумя путями, направленіе которыхъ указано въ формулѣ линіями I и II.

Въ первомъ случаѣ I (подъ вліяніемъ разведенной сѣрной кислоты) образуется пировиноградная к. (**234**), углекислота и алкоголь, при расщепленіи. обозначенномъ II (дѣйствіе щелочей),—щавелевая и уксусная кислоты. Кетонный характеръ щавелевоуксуснаго эфира обнаруживается между прочимъ въ образованіи оксима. Свободная щавелевоуксусная кислота неизвѣстна: при омыленіи ея эфира наступаетъ разложеніе. При возстановленіи амальгамой натрія образуется яблочная кислота; эта реакція и образованіе оксима разъясняютъ структуру щавелевоуксуснаго эфира.

3) Ацетондикарбоновая кислота.

Эта кислота образуется при нагрѣваніи лимонной кислоты съ концентрированной сѣрной кислотой; при этомъ выдѣляется вода и окись углерода:

$$\begin{matrix}CH_2.CO_2H \\ | \\ C{<}\begin{matrix}OH \\ CO_2H\end{matrix} \\ | \\ CH_2.CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CO_2H\end{matrix} + CO + H_2O.$$

лимонная к. — ацетондикарбоновая к.

Это расщепленіе протекаетъ аналогично другимъ α-оксикислотамъ (**165**): образуются альдегидъ и муравьиная кислота (или $CO + H_2O$).

Структура этой кислоты вытекаетъ изъ того, что черезъ присоединеніе *HCN* она можетъ быть снова переведена въ лимонную кислоту. Въ ацетондикарбоновой кислотѣ 4 атома *H* одинъ за другимъ могутъ быть замѣщены натріемъ; структурная формула отвѣчаетъ этому факту, такъ какъ она обнаруживаетъ двѣ группы CH_2 связанныя съ отрицательными группами. Значитъ, возможно послѣдовательно ввести четыре различныхъ радикала, что даетъ возможность получать многочисленныя производныя.

Ацетондикарбоновая кислота представляетъ кристаллическое соединеніе съ т. пл. 135°. При этой температурѣ она отщепляетъ два моля CO_2 и переходитъ въ ацетонъ.

Таутомерія.

238. У ацетоуксуснаго эфира и вообще у соединеній, имѣющихъ атомную группировку $-CO-CH_2-CO$ (1.3-дикетоны и т. д.), встрѣчается особенный родъ изомеріи, которая получила названіе *таутомеріи*. Такого рода производныя ведутъ себя то такъ, какъ будто бы въ нихъ дѣйствительно находится указанная группа, то такъ, какъ будто они содержатъ въ себѣ комплексъ $-C(OH)=CH-CO$. Одинъ, два примѣра могутъ выяснить, въ чемъ тутъ дѣло.

Когда въ ацетоуксусный эфиръ вводятся радикалы указаннымъ въ **235** путемъ, то они, безъ сомнѣнія, связываются съ углеродомъ. Метилацетоуксусный эфиръ, несомнѣнно, имѣетъ структуру

$$CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5,$$

потому что при кетонномъ расщепленіи образуется метилэтилкетонъ, при кислотномъ расщепленіи метилуксусная=пропіоновой кислотѣ. Образованіе метилацетоуксусной кислоты можно было бы по этой структурной формулѣ легче всего объяснить такъ, что сперва образовавшееся Na-соединеніе ацетоуксуснаго эфира имѣло формулу $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$, а въ немъ Na при дѣйствіи CH_3J замѣстился метиломъ. Получаются C-производныя этого эфира. Однако, иной результатъ получается въ реакціи между Na-ацетоуксуснымъ эфиромъ и хлороугольнымъ эфиромъ $Cl.CO_2C_2H_5$ (**249**). При этомъ образуются два соединенія; одно, въ меньшемъ количествѣ, получается согласно вышеуказанному превращенію:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CHNa-CO_2C_2H_5 \\ +\ Cl.CO_2C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow CH_3.CO.CH\begin{matrix} \diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{matrix},$$

потому что оно тождественно съ продуктомъ дѣйствія хлористаго ацетила на Na-малоновый эфиръ:

$$CH_3.COCl+NaCH(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_3.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

Строеніе его вытекаетъ также изъ этого, что эфиръ растворяется въ щелочахъ, т. е., имѣетъ одинъ водородъ, способный замѣщаться металломъ.

Но, въ качествѣ главнаго продукта, при этомъ образуется изомерное нерастворимое тѣло, которое уже не содержитъ группы CH, связанной съ двумя карбоксиэтилами. Поэтому ему придаютъ структурную формулу:

$$\begin{matrix} CH_3.C=CH.CO_2C_2H_5. \\ \diagdown \\ OCO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

Образованіе такого соединенія легче всего объясняется тѣмъ, что для ацетоуксуснаго эфира и его Na-производнаго принимаютъ структуру $CH_3.C(ONa)=CH.CO_2C_2H_5$; это послѣднее соединеніе, при замѣщеніи Na на $-CO_2C_2H_5$, даетъ тѣло съ вышеуказаннымъ строеніемъ.

Совершенно аналогично при этомъ теченіе реакціи между хлороугольнымъ эфиромъ и *Na*-ацетилацетономъ. Въ маломъ размѣрѣ она протекаетъ по уравненію:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CHNa.CO.CH_3 \\ + Cl.CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO.CH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + NaCl;$$

дѣло въ томъ, что образовавшееся соединеніе растворимо въ щелочахъ (*CH* связана съ тремя отрицательными группами); нагрѣваніемъ этого соединенія съ 1 молемъ *KOH* можно произвести гладкое расщепленіе на уксуснокислую соль и ацетоуксусный эфиръ:

$$\begin{matrix} +HOK \\ CH_3.CO.CH.CO.CH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \underset{\text{ацетоуксусный эфиръ}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2CH_5} + \underset{\text{уксуснокислый } K.}{C_2H_3CO_2K}.$$

Въ главной массѣ, однако, реакція протекаетъ слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}CH.COCH_3 \\ | \\ ONa + Cl.CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.C{=}CH.COCH_3 \\ | \\ O.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + NaCl,$$

такъ какъ образующійся продуктъ нерастворимъ въ разведенныхъ щелочахъ; впрочемъ, щелочи легко расщепляютъ (уже при обыкновенной температурѣ) его на ацетилацетонъ, алкоголь и CO_2:

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}CH.COCH_3 \\ | \\ O\,CO_2\,C_2H_5 \\ +H.OH \end{matrix} = \begin{matrix} \underset{\text{ацетилацетонъ}}{CH_3.C(OH){=}CH.COCH_3} + \\ +CO_2+C_2H_5OH. \end{matrix}$$

Поэтому не вѣроятно, чтобы группа $-CO_2C_2H_5$ была связана углеродной связью.

Если на ацетоуксусный эфиръ дѣйствовать хлорангидридами, то по желанію, можно получать *C*-производное и *O*-производное, т.-е., соединеніе, въ которомъ кислотная группа связывается въ молекулѣ посредствомъ углерода, или такое, въ которомъ она связывается черезъ кислородъ. При обычномъ порядкѣ операцій, если сперва приготовить *Na*-ацетоуксусный эфиръ и на него дѣйствовать хлорангидридомъ, получается *C*-производное. Но если ацетоуксусный эфиръ смѣшать съ пиридиномъ (386) и медленно приливать хлорангидридъ, то образуется исключительно *C*-производное:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ COCH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3.C{=}CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ O.COCH_3 \end{matrix}$$

C-производное (раствор. въ щелоч.). *O*-производное (нераствор. въ щелоч.).

Въ прежнее время склонны были придавать веществамъ, показывающимъ явленіе таутомеріи, все-таки одну изъ двухъ формулъ и объяснять реакціи, не отвѣчающія этой формулѣ, предшествующей перегруппировкой; но въ настоящее время держатся того мнѣнія, что вещества этого рода *въ жидкомъ состояніи и въ растворѣ состоятъ изъ смѣси кетоннаго и энольнаго соединенія*, и что отъ различныхъ причинъ зависитъ, сколько имѣется каждой формы. Такимъ образомъ, дѣйствительно, могутъ быть удовлетворительно объяснены наблюдаемыя явленія.

Значеніе термина „эноль" понятно изъ слѣдующаго:
Этиленъ называется также этеномъ и соотвѣтственно этому всѣ соединенія съ двойной связью характеризуются окончаніемъ—„*енъ*". Послѣдній слогъ—*олъ* указываетъ на присутствіе гидроксила съ алкогольной функціей. Поэтому соединеніе $H_2C{=}CHOH$ (существованіе его, впрочемъ, сомнительно) называется этеноль, откуда вслѣдствіе сокращенія образовалось общее обозначеніе *эноль* для тѣлъ съ группой $>C{=}COH-$.

239. Разсмотримъ сначала то важное явленіе, что таутомерныя вещества реагируютъ то такъ, какъ будто они являются только кетосоединеніями, то такъ, какъ будто они были только энольными соединеніями. Допустимъ, что мы имѣемъ смѣсь двухъ изомеровъ, которые могутъ взаимно превращаться другъ въ друга, и что между обоими быстро устанавливается равновѣсіе. Если бы мы захотѣли попытаться, съ помощью какого-либо химическаго метода отдѣленія, удалить изъ такой смѣси одинъ изъ компонентовъ, то, вслѣдствіе нарушенія состоянія равновѣсія, другой сталъ бы превращаться въ первый, т. е. смѣсь реагировала бы такъ, какъ будто она состоитъ сполна изъ перваго компонента. Напротивъ того, если примѣнить какой-нибудь химическій агентъ, дѣйствующій только на второй компонентъ, то вся смѣсь будетъ относиться такъ, какъ будто бы она состояла лишь изъ одного второго компонента.

Однако, раздѣленіе химическимъ путемъ возможно: 1) если нарушенное равновѣсіе возстановляется лишь *медленно* и 2) при помощи реакціи, которая для обѣихъ формъ протекаетъ приблизительно одинаково быстро и приводитъ къ различнымъ продуктамъ.

Этимъ соображеніямъ отвѣчаютъ до извѣстной степени синтезы съ хлороугольнымъ эфиромъ. Понятно, нѣтъ никакого ручательства за то, что отношеніе количествъ, въ которомъ образуются оба изомера, соотвѣтствуютъ также количеству, въ которомъ присутствовали обѣ таутомерныя формы въ исходномъ ацетоуксусномъ эфирѣ, потому что мы не знаемъ, *насколько* реакція отвѣчаетъ вышеизложеннымъ предположеніямъ.

На основаніи многократнаго опыта, найдено, что изъ двухъ изомеровъ энольная форма даетъ интенсивное окрашиваніе съ $FeCl_3$, кетонная—не даетъ. Это обстоятельство позволяетъ легко узнать таутомерную форму и прослѣдить переходъ одной формы въ другую. Вислиценусъ воспользовался этимъ, напримѣръ, при изслѣдованіи формилфенилуксуснаго эфира.

Это тѣло образуется по методу конденсаціи фенилуксуснаго эфира съ муравьинымъ эфиромъ:

$$HC\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases} + H_2C\begin{cases}C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} \longrightarrow HC(OH)=C\begin{cases}C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}$$

муравьино-этиловый эфиръ + Na-этилатъ; фенилуксусн. эфиръ; формилфенилуксусный эфиръ энольная форма

Кетонная форма (или здѣсь правильнѣе „алдольная") этого тѣла имѣетъ структуру:

$$\underset{O}{HC}-CH\begin{cases}C_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Энольное соединенiе—твердое тѣло и плавится не рѣзко между 60° и 70°, такъ какъ при этой температурѣ совершается переходъ въ алдольную форму; напротивъ того, алдольное соединенiе—жидкость. Первое даетъ въ разведенномъ растворѣ съ хлорнымъ желѣзомъ интенсивное синефiолетовое окрашиванiе, послѣднее—не даетъ. Однако, если приготовить одинаковой крѣпости растворы энольной и кетонной формы и прибавить одинаковыя количества $FeCl_3$, то спустя нѣсколько дней оба раствора показываютъ одинаковое окрашиванiе. Окрашиванiе энольнаго раствора ослабѣваетъ, альдольный растворъ прiобрѣтаетъ окраску. Отсюда выходитъ, что въ обоихъ растворахъ имѣется какъ кетонная, такъ и энольная формы. Затѣмъ, такъ какъ окрашиванiе обоихъ растворовъ сдѣлалось одинаковымъ, то оба содержатъ одинаковое количество кетонной и энольной формы, между тѣмъ какъ въ началѣ каждый изъ растворовъ содержалъ только одно соединенiе. Слѣдовательно, въ силу превращенiй, направленныхъ въ противоположномъ смыслѣ, должно было наступить состоянiе равновѣсiя между обоими.

Такiя взаимныя превращенiя изомеровъ можно узнать различными другими путями. Здѣсь можно указать еще два способа. Брюль показалъ, что дисперсiя и преломленiе для лучей свѣта (рефракцiя) у тѣлъ съ двойной связью гораздо больше, чѣмъ у ихъ изомеровъ, не содержащихъ двойной связи. Такъ какъ при переходѣ кето-формы въ энольную возникаетъ двойная связь, то, опредѣляя рефракцiю, Брюлю удалось показать, что въ алкогольномъ растворѣ энольныя соединенiя переходятъ въ кетоформы и наоборотъ.

Перкинъ нашелъ также средство для изученiя указанныхъ превращенiй въ электромагнитномъ вращенiи плоскости поляризацiи. Если прямолинейно поляризованный лучъ проходитъ черезъ слой оптически недѣятельной жидкости, то плоскость поляризацiи вращается, разъ только жидкость обвита проводомъ, черезъ который идетъ электрическiй токъ. Если имѣть постоянные: токъ, толщину слоя и температуру, то вращенiе плоскости поляризацiи различно, когда изслѣдуются различныя жидкости. Перкинъ опредѣлилъ, что тѣла съ двойной связью въ молекулѣ испытываютъ гораздо болѣе сильное магнитное вращенiе, нежели изомерныя вещества безъ двойной связи.

Эти изслѣдованія выяснили также тѣ условія, которыя вліяютъ на превращеніе кетоформы въ энольную или энольной въ кетонную. Очень большое вліяніе имѣетъ температура. Клайзенъ показалъ, напримѣръ, что ацетилдибензоилметанъ $CH_3CO.CH(COC_6H_5)_2$ (бензоилъ=C_6H_5CO, см. **296**), при обыкновенной температурѣ имѣетъ кетонную форму. Дѣло въ томъ, что онъ не растворяется въ 1% растворѣ соды, и водный растворъ его не окрашивается отъ $FeCl_3$; однако, если это тѣло нагрѣть до 110° и затѣмъ быстро охладить (такъ чтобы превращеніе не пошло сразу въ обратную сторону), то вещество превращается въ энольную форму, потому что теперь оно даетъ реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ и растворяется въ щелочахъ.

Затѣмъ, большое вліяніе оказываетъ растворитель. Эноль, который остается безъ измѣненія въ хлороформѣ въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ, въ алкогольномъ растворѣ превращался отчасти въ кетоформу въ теченіе нѣсколькихъ дней.

Производныя пирона.

240. Названіемъ производныхъ пирона обозначаютъ рядъ соединеній, содержащихъ группировку атомовъ:

```
      CO
     /  \
   HC    CH
   ||    ||
   HC    CH
     \  /
      O
```

Нѣкоторыя изъ нихъ встрѣчаются въ природѣ. Напримѣръ:

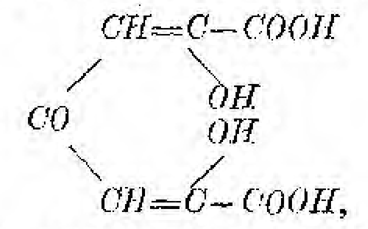
Хелидоновая кислота, $C_7H_4O_6$, найденная въ чистотѣлѣ (Chelidonium majus), на ряду съ безцвѣтными солями $C_7H_2O_6M_2$ образуетъ также желтаго цвѣта соли $C_7H_2O_7M_4$. Послѣднія производятся отъ *ксантохелидоновой кислоты* $C_7H_6O_7$, которая отсюда и получила свое названіе; въ свободномъ состояніи она легко теряетъ 1 моль H_2O и переходитъ въ хелидоновую кислоту. Хелидоновая кислота при кипяченіи съ щелочью почти количественно расщепляется на двѣ молекулы щавелевой кислоты и одну молекулу ацетона:

$$C_7H_4O_6 + 3H_2O = 2C_2H_2O_4 + C_3H_6O.$$

Такому отношенію удовлетворяетъ слѣдующая структурная формула:

```
             CO
            /  \
          HC    CH
          ||    ||
   HOOC.C        C.COOH   (хелидоновая кислота);
            \  /
             O
```

по этой формулѣ она можетъ быть названа также пирондикарбоновой кислотой. Въ такомъ случаѣ ксантохелидоновая кислота получаетъ формулу



въ которой водороды гидроксила могутъ замѣщаться металлами. Таутомерная ея формула:

```
    CH2—CO.COOH
   /
 CO
   \
    CH2—CO.COOH
```

Вышеуказанное расщепленіе хелидоновой кислоты путемъ присоединенія 3 молей H_2O протекаетъ такъ:

```
                                                  O
                                                  C—COOH
    CH=C·COOH                      CH3             \
   /        \                     /                 OH
 CO          O    +3H2O  =      CO        +
   \        /                     \                 OH
    CH=C.COOH                      CH3             /
                                                  C—COOH
                                                  O
```

Эта структурная формула подтверждается синтезомъ, который состоитъ въ конденсаціи 1 моля ацетона съ 2 молями щавелеваго эфира (**203**, **205**) и сначала даетъ эфиръ ксантохелидоновой кислоты:

```
    CH3      C2H5OOC.COOC2H5          CH=C—COOC2H5
   /                                 /        \
 CO     +                       = CO           OH
   \                                 \         OH
    CH3      C2H5OOC.COOC2H5          \       /
                                       CH=C—COOC2H5
                                          + 2C2H5OH.
```

При нагрѣваніи этого эфира съ концентрированной соляной кислотой отщепляется 1 моль H_2O и одновременно происходитъ омыленіе. Такимъ образомъ, получаютъ кислоту, вполнѣ тождественную съ природной хелидоновой кислотой.

Большое вниманіе обратило на себя въ послѣднее время диметильное производное пирона

```
    CH=C.CH3
   /        \
 CO          O    (диметилпиронъ),
   \        /
    CH=C.CH3
```

который можетъ быть полученъ синтетически изъ *Cu*-ацетоуксуснаго эфира и фосгена $COCl_2$ (**249**):

$$\begin{matrix} CH_3CO & & COCH_3 \\ | & & | \\ HC - & Cu & - CH \\ / & & \backslash \\ C_2H_5O_2C & Cl_2 \; CO & CO_2C_2H_5 \end{matrix} = CuCl_2 + \begin{matrix} CH_3CO & & COCH_3 \\ | & & | \\ HC & & CH \\ / \; \backslash & & / \; \backslash \\ C_2H_5O_2C & CO & CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

При обработкѣ разведенной сѣрной кислотой этотъ продуктъ отщепляетъ двѣ карбоксиэтильныя группы, а образующееся соединеніе

$$\begin{matrix} CH_3CO & & COCH_3 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & \backslash \; / & \\ & CO & \end{matrix}$$

само собой теряетъ одинъ моль воды и переходитъ въ диметилпиронъ, при чемъ оно, какъ можно допустить, сперва перегруппировывается въ свою таутомерную форму.

Диметилпиронъ замѣчателенъ тѣмъ, что онъ способенъ присоединять кислоты и давать соединенія, которыя слѣдуетъ представлять себѣ, какъ соли. Эти „соли" образуются, если, растворивши диметилпиронъ въ водной соляной, щавелевой и др. кислотахъ, оставить растворъ испаряться. Онѣ выдѣляются въ кристаллическомъ видѣ. При раствореніи въ большомъ количествѣ воды, онѣ снова расщепляются на кислоту и диметилпиронъ. Поэтому невѣроятно, чтобы молекула кислоты присоединялась къ карбонильной группѣ.

Collie и Tickle, открывшіе эти соединенія, допускаютъ, что *кислородъ*, участвующій въ замыканіи кольца, *четырехзначенъ* и приписываютъ солянокислому диметилпирону структурную формулу:

$$\begin{matrix} & & CH_3 & & \\ & CH = & C & & H \\ / & & & \backslash & / \\ CO & & & O & \\ \backslash & & & / & \backslash \\ & CH = & C & & Cl \\ & & CH_3 & & \end{matrix}$$

Эти соли, по аналогіи съ аммоніевыми, называются *оксоніевыми* солями.

Что здѣсь имѣются настоящія соли, т.-е., электролиты, можно доказать различнымъ образомъ. Водный растворъ диметилпирона даетъ на лакмусъ нейтральную реакцію, и проводимость его весьма незначительна. Слѣдовательно, *оксоніевыя* основанія весьма слабы, и ихъ соли, поскольку онѣ, дѣйствительно, заслуживаютъ этого названія, должны поэтому обнаруживать особенности солей слабыхъ основаній.

Эти особенности зависятъ въ наибольшей степени отъ значительнаго гидролитическаго расщепленія, которое испытываютъ онѣ въ водномъ растворѣ. Въ самомъ дѣлѣ, водный растворъ соли диметилпирона, какъ показалъ это Вальденъ, обладаетъ всѣми свойствами сильно гидролизующаго соединенія. Прежде всего онъ имѣетъ сильно кислую реакцію; однако, при всемъ томъ въ растворѣ оказывается также и нерасщепленная оксоніевая соль.

Именно, если взбалтывать съ бензоломъ водный растворъ пикриновой кислоты послѣ прибавленія диметилпирона, то въ такомъ случаѣ пикриновой кислоты извлекается меньше, чѣмъ безъ прибавленія пирона. Это должно зависѣть отъ образованія соли, такъ какъ оно уменьшаетъ количество свободной пикриновой кислоты (**24**).

Далѣе, гидролизъ можно узнать по пониженію точки замерзанія. Если опредѣлять его, съ одной стороны, для чистой соляной кислоты при различныхъ концентраціяхъ, съ другой стороны, для тѣхъ же самыхъ солянокислыхъ растворовъ послѣ прибавленія диметилпирона, то пониженіе точки замерзанія въ послѣднемъ случаѣ оказывается меньше, чѣмъ сумма пониженій, которыя обусловливаются хлористоводородной кислотой и диметилпирономъ въ ихъ чистыхъ растворахъ. Затѣмъ, разность между вычисленной такимъ путемъ и наблюдаемой величиной тѣмъ меньше, чѣмъ слабѣе растворы, какъ показываютъ слѣдующіе примѣры: прибавленіе 3 к. с. нормальной HCl къ 10 к. с. воды даетъ депрессію 0.846°, если сюда же прибавить еще 0.1262 гр. диметилпирона, то депрессія—0.936° сравнительно съ чистой водой; то же самое количество диметилпирона, растворенное въ 13 к. с. воды понижало точку замерзанія на 0.142°. Значитъ, сумма депрессій составляла 0.846°+ +0.142°=0.988°; такимъ образомъ разность между этой и наблюдаемой депрессіей равняется 0.052°. Но когда къ 10 к. с. воды былъ прибавленъ только 1 к. с. соляной кислоты и опять 0.1262 гр. диметилпирона, то разность составила только 0.030°. Значитъ, по мѣрѣ увеличенія разжиженія, возрастаетъ также гидролитическое расщепленіе; очень разведенный растворъ диметилпирона + HCl, дѣйствительно, относится такъ, какъ будто бы между обоими веществами не происходитъ соединенія, но въ концентрированныхъ растворахъ отчасти наступаетъ соединеніе, отчего пониженіе точки замерзанія становится меньше, чѣмъ сумма пониженій, которыя производитъ каждое вещество въ отдѣльности.

Изъ другихъ методовъ, съ помощью которыхъ можно показать, что соли диметилпирона ведутъ себя, какъ соли слабыхъ основаній, слѣдуетъ упомянуть методъ электропроводности.

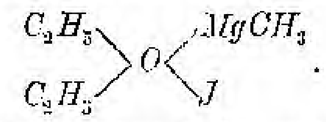
Какъ уже замѣчено, растворъ свободнаго основанія проводитъ весьма слабо. Поэтому, если солянокислую соль растворить въ такомъ количествѣ воды, чтобы гидролизъ былъ практически полнымъ, то проводимость такого раствора должна почти совпадать съ проводимостью соляной кислоты эквимолекулярной концентраціи. Напротивъ того, если растворъ разведенъ не такъ сильно, то въ немъ должно существовать слѣдующее равновѣсіе:

$$H^{\cdot} + Cl' + C_7H_8O_2 \rightleftarrows [C_7H_8O_2H]^{\cdot} + Cl'.$$

диметилпиронъ   катіонъ диметилпиронія.

Число свободныхъ водородныхъ іоновъ въ такомъ случаѣ не такъ уже велико, и такъ какъ они, благодаря своей значительной подвижности, гораздо лучше проводятъ электрическій токъ, нежели другіе катіоны, то проводимость должна быть меньше, чѣмъ у соляной кислоты эквимолекулярной концентраціи, и притомъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше равновѣсіе смѣщается вправо, т.-е., чѣмъ концентрированнѣе становится растворъ. Въ самомъ дѣлѣ это и наблюдается.

Образованіе оксоніевыхъ солей не ограничивается диметилпирономъ. Байеръ и Виллигеръ показали, что кислородныя соединенія изъ различныхъ классовъ органическихъ тѣлъ, алкоголи, альдегиды, сложные и простые эфиры и т. д., обладаютъ способностью образовать соединенія съ такими комплексными кислотами, какъ желѣзистосинеродистоводородная кислота; можетъ-быть и здѣсь имѣются оксоніевыя соли. Опыты полученія іодистаго триметилоксонія $(CH_3)_3OJ$ до сихъ поръ не увѣнчались успѣхомъ. Однако, названные изслѣдователи того мнѣнія, что соединенія эфира и іодистыхъ магнійорганическихъ [1]) соединеній Гриньяра, напримѣръ, $CH_3MgJ + (C_2H_5)_2O$ (82) слѣдуетъ разсматривать, какъ оксоніевыя производныя:



Способность образовать настоящія соли путемъ присоединенія кислотъ особенно проявляется у алкильныхъ соединеній элементовъ группы азота; впрочемъ, она имѣется и у другихъ элементовъ; для сѣры, напримѣръ, онѣ извѣстны уже давно (67).

Ціанистыя соединенія.

Ціанъ, C_2N_2.

241. Этотъ газъ можетъ быть полученъ нагрѣваніемъ ціанистой ртути $Hg(CN)_2$, которая разлагается при этомъ на ртуть и ціанъ. Одновременно образуется бурое, аморфное полимерное соединеніе, *парацíанъ*, $(CN)x$, которое при очень высокой температурѣ переходитъ въ ціанъ. Лучшій способъ полученія состоитъ въ томъ, что растворъ ціанистаго калія приливаютъ къ раствору мѣднаго купороса. Ціанистая окись мѣди, которая сначала должна бы образоваться, сейчасъ же разлагается на ціанистую закись мѣди и ціанъ:

$$4KCN + 2CuSO_4 = 2K_2SO_4 + Cu_2(CN)_2 + (CN)_2,$$

реакція, протекающая аналогично дѣйствію іодистаго калія на $CuSO_4$, при которомъ получается іодистая закись мѣди и свободный іодъ.

Ціанъ имѣетъ близкое отношеніе къ щавелевой кислотѣ. Такъ, изъ щавелевокислаго аммонія при нагрѣваніи съ водоотнимающими средствами (P_2O_5) получается ціанъ; обратно, ціанъ, растворенный

[1]) Въ русской литературѣ есть терминъ для такихъ комплексныхъ соединеній: эфираты магнійорганическихъ соединеній. *Прим. пер.*

въ соляной кислотѣ, присоединяя 4 моля воды, переходитъ въ щавелевокислый аммоній (165). На основаніи этихъ реакцій ціанъ можно разсматривать, какъ нитрилъ щавелевой кислоты; поэтому его структура $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$.

Это указываетъ на нѣкоторую аналогію съ галоидами, которая обнаруживается благодаря способу полученія ціана, приведенному на второмъ мѣстѣ. Затѣмъ эта аналогія выражается еще въ слѣдующихъ фактахъ: калій можетъ горѣть какъ въ атмосферѣ хлора, такъ и въ атмосферѣ ціана. При этомъ образуется KCN. Если пропускать ціанъ въ ѣдкое кали, то получается ціанистый и ціановокислый калій $KCNO$, которые образуются аналогично KCl и $KClO$ при пропусканіи хлора къ ѣдкое кали.

Ціанистое серебро творожистое тѣло, нерастворимое въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ, въ амміакѣ растворяется, подобно хлористому серебру.

Ціанъ—газъ съ рѣзкимъ запахомъ; въ жидкомъ состояніи кипитъ при $-20.7°$. По отношенію къ высокой температурѣ онъ устойчивъ. Въ водѣ растворяется; растворъ, спустя нѣкоторое время, выдѣляетъ бурые аморфные хлопья, такъ наз., *азульминовой кислоты*. Ціанъ горитъ блѣднорозовымъ пламенемъ.

Синильная кислота (ціанистый водородъ), HCN.

242. Соли синильной кислоты образуются вообще въ красноналильномъ жару при одновременномъ присутствіи углерода, азота и какого-нибудь сильнаго основанія, напримѣръ, если смѣсь угля и углекислаго калія накаливать въ атмосферѣ азота. При накаливаніи азотистыхъ органическихъ веществъ со щелочью (или щелочными металлами) образуются ціанистыя соли (4). Если амміакъ пропускать черезъ раскаленный уголь, то образуется ціанистый аммоній. Если смѣсь ацетилена и азота подвергать дѣйствію электрическихъ искръ, то образуется синильная кислота; такъ какъ ацетиленъ можетъ быть полученъ изъ элементовъ (133), то здѣсь имѣется средство синтезировать синильную кислоту изъ элементовъ. Обыкновенно синильную кислоту готовятъ нагрѣваніемъ желтой кровяной соли (243) съ разведенной сѣрной кислотой. Въ отгонѣ получается водный растворъ, изъ котораго фракціонированіемъ получается безводная кислота. Послѣдняя представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ запахомъ горькихъ миндалей; т. кипѣнія $+26°$, т. пл. $-14°$.

Въ чистомъ состояніи синильная кислота прочна; но водный растворъ ея постепенно разлагается, съ выдѣленіемъ бурыхъ аморфныхъ нерастворимыхъ массъ; въ такомъ случаѣ въ растворѣ находится, между прочимъ, муравьинокислый аммоній.

Синильная кислота, какъ и большинство ціанистыхъ соединеній, является весьма опаснымъ ядомъ. Въ качествѣ противоядія, примѣняется вдыханіе воздуха съ хлоромъ или перекись водорода. Ядовитое дѣйствіе, подобно ртутнымъ соединеніямъ, и въ этомъ случаѣ, вѣроятно, связано съ іонизаціей. Ядовитымъ оказывается ціанъ-іонъ, такъ какъ желтая кровяная соль, водный растворъ которой не содержитъ названнаго іона, совершенно безвредна.

Синильную кислоту можно разсматривать, какъ нитрилъ муравьиной кислоты: $H.COOH \longrightarrow H.CN$. Такое представленіе вытекаетъ изъ слѣдующаго: при перегонкѣ муравьинокислаго аммонія образуется синильная кислота; наоборотъ, послѣдняя, какъ выше указано, поглощая воду, переходитъ въ муравьинокислый аммоній. Далѣе формула $H—C\equiv N$ находитъ подтвержденіе въ образованіи синильной кислоты изъ хлороформа $H—C\equiv Cl_3$ при нагрѣваніи съ алкогольнымъ амміакомъ и небольшимъ количествомъ ѣдкаго кали. При возстановленіи HCN получается метиламинъ:

$$H—C\equiv N+4H = H_3C.NH_2.$$

Синильная кислота относится къ числу очень слабыхъ кислотъ; водный растворъ ея обладаетъ весьма малой электропроводностью.

Она встрѣчается въ свободномъ видѣ въ замѣтномъ количествѣ въ нѣкоторыхъ растеніяхъ. Своеобразное растительное вещество, изъ котораго она можетъ быть добыта, *амигдалинъ*, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, содержится, между прочимъ, въ горькихъ миндаляхъ и листьяхъ лавровишневаго дерева, въ формѣ глюкозида (220). Въ присутствіи воды это тѣло разлагается энзимой (222), которая находится въ тѣхъ же самыхъ органахъ растеній и называется *эмульсиномъ*, на бензойный альдегидъ, синильную кислоту и глюкозу:

$$C_{20}H_{27}NO_{11}+2H_2O = \underset{\text{бенз. альдегидъ.}}{C_7H_6O}+HCN+2C_6H_{12}O_6.$$

Если вмѣсто эмульсина пользоваться дрожжевой мальтазой, то отщепляется только одна молекула глюкозы; получается соединеніе $C_{14}H_{17}O_6N$, которое получило названіе *глюкозидъ нитрила миндальной кислоты.*

Теоретически важнымъ является тотъ фактъ, что изъ названнаго глюкозида и глюкозы подъ вліяніемъ той же самой дрожжевой мальтазы, можно обратно получить амигдалинъ. Энзимы главнымъ образомъ можно разсматривать, какъ катализаторы, которые ускоряютъ расщепленіе нѣкоторыхъ веществъ такимъ образомъ, что оно становится измѣримымъ. Такъ какъ это расщепленіе нужно признать обратимымъ, потому что его тепловой эффектъ ничтоженъ, то необходимо, чтобы катализаторъ ускорялъ обратный процессъ, т.-е., синтезъ. Между тѣмъ какъ до сихъ поръ тщетно добивались синтезировать біозы изъ соотвѣтствующихъ монозъ дѣйствіемъ расщепляющихъ ихъ энзимъ, въ случаѣ съ амигдалиномъ это теоретическое заключеніе подтвердилось экспериментальнымъ путемъ.

Соли синильной кислоты.

243. Соли щелочныхъ, щелочноземельныхъ металловъ и ціанистая ртуть растворимы въ водѣ, остальныя нерастворимы. Онѣ обладаютъ весьма большой склонностью образовать комплексныя соли, изъ которыхъ многія, особенно содержащія щелочи, растворимы въ водѣ и очень красиво кристаллизуются. Группа CN иногда обозначается черезъ Cy.

Ціанистый калій получается накаливаніемъ желтой кровяной соли:

$$K_4FeCy_6 = 4KCy+Fe+N_2+2C.$$

Въ водѣ онъ растворяется очень легко, трудно—въ крѣпкомъ алкоголѣ; онъ можетъ быть сплавленъ безъ разложенія.

Однако водный растворъ KCN непроченъ; ціанистый калій при обыкновенной температурѣ медленно, при кипяченіи быстро, присо-

единяетъ 2 моля воды и переходитъ съ выдѣленіемъ аммiака въ муравьинокислый калій:

$$KCN+2H_2O = HCO_2K+NH_3.$$

Ціанистый калій разлагается также углекислотой воздуха, при чемъ образуются углекислый калій и свободная синильная кислота; поэтому ціанистый калій всегда имѣетъ запахъ синильной кислоты. Продажная соль большей частью содержитъ углекислую щелочь.

Водный растворъ ціанистаго калія имѣетъ сильно щелочную реакцію, что обусловливается частичнымъ гидролитическимъ расщепленіемъ соли на синильную кислоту и ѣдкое кали. Справедливость такого допущенія вытекаетъ, напримѣръ, изъ того обстоятельства, что растворомъ KCN можно омылять эфиры, что позволяетъ опредѣлить также степень гидролитическаго расщепленія.

Желтая кровяная соль, $K_4FeCy_6+3H_2O$, кристаллизуется въ крупныхъ кристаллахъ цвѣта сѣры; 3 моля ея кристаллизаціонной воды легко могутъ быть удалены слабымъ нагрѣваніемъ, при чемъ получается бѣлый порошокъ. Эта соль не ядовита. Мы уже видѣли (**242**), что желтая кровяная соль даетъ синильную кислоту при нагрѣваніи съ *разведенной* сѣрной кислотой. Напротивъ того, при нагрѣваніи съ *концентрированной* сѣрной кислотой получается окись углерода; образующаяся, какъ первичный продуктъ, синильная кислота подъ вліяніемъ сѣрной кислоты поглощаетъ двѣ молекулы воды и даетъ муравьиную кислоту и аммiакъ; потомъ муравьиная кислота разлагается концентрированной сѣрной кислотой на окись углерода и воду. Послѣдняя реакція является обычнымъ способомъ приготовленія окиси углерода.

Ціановая кислота.

244. *Ціановая* кислота, $HCNO$, готовится нагрѣваніемъ полимернаго соединенія *ціануровой кислоты*, $C_3H_3O_3N_3$, (**247**), при чемъ образующіеся пары конденсируются въ охладительной смѣси. Кислота постоянна ниже 0^0 и представляетъ собой безцвѣтную жидкость, но если ее вынуть изъ охладительной смѣси, т.-е., если повысить температуру выше 0^0, то она вскипаетъ, какъ бы со взрывомъ, и переходитъ въ бѣлый аморфный полимеръ $(HCNO)_3$, въ такъ наз. *ціамелидъ* (строеніе его см. **247**). Водный растворъ ціановой кислоты быстро разлагается выше 0^0 на углекислоту и аммiакъ:

$$HCNO+H_2O = H_3N+CO_2.$$

Что касается условій существованія ціановой, ціануровой к. и ціамелида, то можно замѣтить слѣдующее: ціамелидъ представляетъ собой устойчивую при обыкновенной температурѣ форму. Что охлажденіемъ пара ціановой кислоты это вещество можно получить въ жидкой формѣ ниже 0^0, это вообще соотвѣтствуетъ отношенію паровъ фосфора, которые конденсируются при обыкновенной температурѣ въ метастабильную желтую форму, вмѣсто стабильной красной. Въ обоихъ случаяхъ причиной является незначительная скорость превращенія при соотвѣтствующей температурѣ, что и дѣлаетъ возможнымъ существованіе неустойчивой модификаціи. Такъ какъ эта скорость возрастаетъ выше 0^0 для ціановой кислоты, то образуется устойчивый ціамелидъ; процессъ кромѣ того значительно ускоряется благодаря его собственному выдѣленію теплоты. Выше 150^0 ціамелидъ превращается въ ціановую кислоту; эти тѣла отдѣлены нѣкоторой точкой превращенія, положеніе которой, впро-

чемъ, нельзя въ точности опредѣлить, благодаря значительной медленности реакціи. Вслѣдствіе этого нельзя было также произвести переходъ отъ ціануровой кислоты къ ціамелиду: ціануровая кислота, несмотря на свою неустойчивую форму при обыкновенной температурѣ, можетъ сохраняться неопредѣленно долгое время и въ этомъ отношеніи можетъ быть, пожалуй, сравниваема съ гремучимъ газомъ.

Структура ціановой кислоты неизвѣстна; между тѣмъ извѣстны два ряда производныхъ, которые происходятъ отъ *нормальной ціановой* $\overset{OH}{C\equiv N}$ и *изоціановой* кислоты $C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup NH}{\diagdown\!\!\diagdown O}$.

Хлористый ціанъ, $ClCN$, можно разсматривать, какъ *хлорангидридъ* нормальной ціановой кислоты; онъ представляетъ собой весьма ядовитую жидкость съ т. кип. $+14.5^0$. Это соединеніе можно приготовить дѣйствіемъ хлора на синильную кислоту; оно легко полимеризуется въ хлористый ціануръ, $C_3N_3Cl_3$. Въ соприкосновеніи съ ѣдкимъ кали образуется хлористый и ціановокислый калій:

$$CNCl+2KOH = CNOK+KCl+H_2O.$$

Эфиры нормальной ціановой кислоты въ чистомъ видѣ не получены. Но, весьма вѣроятно, они образуются при дѣйствіи алкоголята натрія на хлористый ціанъ, потому что изъ продукта этой реакціи легко можетъ быть выдѣлено полимерное соединеніе, *эфиръ ціануровой кислоты* $(CNOC_2H_5)_3$ (**247**).

Напротивъ того, хорошо извѣстны *изоціановые эфиры*. Они получаются дѣйствіемъ галоидныхъ соединеній на ціановокислое серебро:

$$CO.NAg+JC_2H_5 = CO.NC_2H_5+AgJ.$$

Эти эфиры представляютъ собой жидкости съ рѣзкимъ, удушливымъ запахомъ. Они также легко полимеризуются, именно, въ *изоціануровые эфиры*, $(CON.C_2H_5)_3$.

Структура изоціановыхъ эфировъ вытекаетъ на основаніи расщепленія, которое они претерпѣваютъ при дѣйствіи воды. При этомъ образуются CO_2 и аминъ, напримѣръ:

$$CO.NCH_3+H_2O = CO_2+NH_2CH_3.$$

Съ помощью этой реакціи Вюрцу впервые удалось получить первичный аминъ въ чистомъ видѣ, т. е., безъ примѣси вторичныхъ и третичныхъ аминовъ.

Выше было сказано (104), что изъ амидовъ кислотъ, при дѣйствіи брома и ѣдкаго кали, образуются первичные амины. Такое превращеніе еще легче происходитъ при перегонкѣ амидовъ кислотъ съ хлорной известью и известковой водой. Hoogewerff и van Dorp показали, что теченіе этой реакціи нужно представлять себѣ въ слѣдующемъ видѣ: первый получающійся продуктъ есть бромзамѣщенный амидъ: $R.CO.NH_2 \longrightarrow R.CO.NHBr$, который былъ выдѣленъ. Водородъ въ амидахъ, который уже подъ вліяніемъ эфирнаго остатка можетъ замѣщаться металлами (106), еще легче замѣщается подъ вліяніемъ атома Br. Такимъ образомъ, въ присутствіи ѣдкаго кали образуется соединеніе $R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OK}{\diagdown\!\!\diagdown NBr}$ (см. 297), которое хотя и непрочно, но все-таки можетъ быть выдѣлено.

Такое калійное производное бромамида претерпѣваетъ легко слѣдующее интрамолекулярное превращеніе (аналогичное Бекманновскому)

$$\begin{matrix} R.C.OK \\ \| \\ BrN \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Br.C.OK \\ \| \\ RN \end{matrix}.$$

При отщепленіи KBr это соединеніе даетъ изоціановый эфиръ $\begin{matrix} C.O \\ \| \\ R.N \end{matrix}$, а послѣдній расщепляется водой на CO_2 и первичный аминъ.

Тіоціановая или роданистоводородная кислота, $HCNS$.

245. Это соединеніе по своимъ свойствамъ напоминаетъ во многихъ отношеніяхъ ціановую кислоту, но значительно устойчивѣе къ водѣ. Водный растворъ ея можно получить изъ роданистаго барія, прибавляя по разсчету разведенной сѣрной кислоты. Если этотъ растворъ перегнать подъ уменьшеннымъ давленіемъ и собрать пары, высушенные хлористымъ кальціемъ, въ охладительной смѣси, то получается безводная кислота, въ видѣ очень летучей жидкости съ рѣзкимъ запахомъ; внѣ охладительной смѣси она также (**244**) очень быстро переходитъ въ твердый полимеръ. При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой родановая кислота поглощаетъ молекулу воды и при этомъ разлагается аналогично ціановой кислотѣ:

$$HCNS + H_2O = H_3N + COS;$$

вмѣсто CO_2 здѣсь образуется COS, *сѣроокись углерода*.

Роданистый калій образуется при кипяченіи раствора ціанистаго калія съ сѣрой.—*Роданистое серебро*, $AgCNS$, осаждается азотнокислымъ серебромъ изъ раствора роданистаго калія въ видѣ творожистаго осадка.—*Родановое желѣзо* $Fe(CNS)_3$—интенсивно кроваво-краснаго цвѣта; образованіе его служитъ самой чувствительной реакціей на соли окиси желѣза и индикаторомъ въ объемномъ методѣ опредѣленія серебра по Фольгарду. — *Роданистая ртуть* обладаетъ особенностью очень сильно вспучиваться при нагрѣваніи (фараоновы змѣи).

Отъ тіоціановой кислоты, структура которой также неизвѣстна, какъ и для ціановой, производится два ряда эфировъ, родановые $\begin{matrix} S.R \\ / \\ C{\equiv}N \end{matrix}$ и изородановые $C\begin{matrix} {/\!/}N.R \\ \\ {\backslash\!\backslash}S \end{matrix}$, аналогичные ціановымъ и изоціановымъ.

Первые образуются при дѣйствіи іодистыхъ алкиловъ на родановыя соли:

$$CN.S\boxed{K + J}C_2H_5 = CN.SC_2H_5 + KJ.$$

Они представляютъ собой жидкости, нерастворимыя въ водѣ, съ запахомъ лука. Путемъ окисленія ихъ, а равно и путемъ возстановленія, можно показать, что въ этихъ соединеніяхъ радикалъ дѣйствительно связанъ съ сѣрой. При возстановленіи образуется меркаптанъ

и этилмеркаптанъ, изъ роданистаго этила получается синильная кислота (которая при дальнѣйшемъ возстановленіи даетъ метиламинъ):

$$CN.S.C_2H_5+3H = CNH+HS.C_2H_5.$$

При окисленіи получаются алкилсульфокислоты, напримѣръ,

$$C_2H_5.SO_3H \text{ (68)}.$$

Характерно то, что родановые эфиры при нагрѣваніи переходятъ въ изородановые: напримѣръ, *роданистый аллилъ*, $CN.S.C_3H_5$, превращается уже въ то время, когда его перегоняютъ.

Изородановые эфиры по аллиловому эфиру, который имѣетъ своеобразный запахъ и вкусъ горчичнаго сѣмени, называются также *горчичными маслами*. На основаніи нижеслѣдующихъ реакцій выходитъ, что въ этихъ соединеніяхъ радикалъ связанъ съ азотомъ; значитъ, они имѣютъ структуру $C{\overset{\diagup\!\!\diagup N.R}{\underset{\diagdown\!\!\diagdown S}{}}}$.

При дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты горчичныя масла поглощаютъ воду и даютъ первичные амины и сѣроокись углерода:

$$RN{:}CS+H_2O = RNH_2+COS.$$

При возстановленіи получаются первичный аминъ и *тритіометиленъ*, $(CH_2S)_3$, который, по всей вѣроятности, образуется черезъ полимеризацію первоначально образовавшагося тіометилена CH_2S (въ свободномъ видѣ неизвѣстенъ):

$$RN{:}CS+4H = R.NH_2+CH_2S.$$

Ціанамидъ, $CN.NH_2$, образуется между прочимъ изъ хлористаго ціана и аммiака и представляетъ собой безцвѣтную кристаллическую, гигроскопичную массу. Атомы водорода въ этомъ соединеніи могутъ замѣщаться металлами; оно легко полимеризуется. Серебряное производное имѣетъ желтый цвѣтъ и, что замѣчательно, нерастворимо въ разведенномъ аммiакѣ, который растворяетъ большинство соединеній серебра.

При накаливаніи карбида кальція въ токѣ азота образуется соединеніе кальцій-ціанамидъ:

$$CaC_2+N_2 = CaCN_2+C.$$

Это соединеніе можно приготовить накаливаніемъ смѣси извести и угля въ атмосферѣ азота. Полученный такимъ образомъ сырой продуктъ называется *азотистымъ кальціемъ* и примѣняется, какъ искусственное удобреніе, потому что отъ воды онъ превращается въ углекислый кальцій и аммiакъ, при обыкновенной температурѣ медленно, быстро при нагрѣваніи подъ давленіемъ:

$$CaCN_2+3H_2O = CaCO_3+2NH_3.$$

Этотъ процессъ означаетъ приготовленіе аммiака изъ азота воздуха.

При накаливанiи карбида барiя въ азотѣ образуется цiанистый барiй:

$$BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2.$$

Въ этомъ имѣется средство для приготовленiя цiанистыхъ соединенiй изъ азота воздуха.

Гремучая кислота.

246. При взаимодѣйствiи ртути или серебра, азотной кислоты и алкоголя въ опредѣленныхъ отношенiяхъ образуются соли гремучей кислоты; наиболѣе извѣстна ртутная соль, $Hg.C_2N_2O_2$, которая готовится въ большихъ размѣрахъ и служитъ для наполненiя взрывчатыхъ капсюлей.

Мы уже указывали (231), что пироксилинъ можетъ взрывать отъ вспышки небольшого количества гремучей ртути. То же самое касается и другихъ взрывчатыхъ веществъ, поэтому гремучая ртуть играетъ чрезвычайно важную роль въ техникѣ взрывчатыхъ веществъ.

Гремучее серебро, $Ag(CNO)$, обладаетъ гораздо болѣе сильными взрывчатыми свойствами, нежели гремучая ртуть. Взрывъ этихъ солей дѣйствуетъ въ высшей степени разрушительно, но это дѣйствiе—мѣстное; такъ, напримѣръ, Г о в а р д у, открывшему гремучую ртуть, удавалось взрывать немного ея въ баллонѣ, при чемъ послѣднiй не разбивался; пострадала только капсюля, въ которой находилась гремучая ртуть.

Сама гремучая кислота—весьма непрочное летучее соединенiе, по своему запаху напоминающее синильную кислоту и обладающее весьма ядовитыми свойствами.

Вѣроятное строенiе гремучей кислоты таково: $C{=}N.OH$; по крайней мѣрѣ, при дѣйствiи хлористаго ацетила на гремучее серебро образуется соединенiе $CH_3.CO(CNO)$; съ другой стороны, при обработкѣ соляной кислотой, она поглощаетъ воду, при чемъ образуется гидроксиламинъ и муравьиная кислота. Отъ дѣйствiя брома на гремучую ртуть получается соединенiе $Br_2.C_2N_2O_2$, имѣющее структуру:

```
Br.C=N—O
   |     |
Br.C=N—O
```

Цiануровая и изоцiануровая кислота.

247. При нагрѣванiи *красной кровяной соли* съ бромомъ до 220° получается *бромангидридъ цiануровой кислоты*, $C_3N_3Br_3$, изъ котораго нагрѣванiемъ съ водой образуется цiануровая кислота $(CNOH)_3$. Обыкновенно она готовится нагрѣванiемъ мочевины (**252**). Отъ цiануровой кислоты опять производятся два ряда эфировъ: *нормальные цiануровые* и *изоцiануровые* эфиры. Первые образуются при обработкѣ хлорангидрида (или бромангидрида) цiануровой кислоты алкоголятомъ натрiя. Въ этихъ эфирахъ радикалъ связанъ съ кислородомъ, потому что при омыленiи они даютъ алкоголь и цiануровую кислоту. Поэтому эфирамъ цiануровой кислоты приписываютъ слѣдующую структуру:

```
        N
      //  \
  RO.C     C.OR
     |     ||
     N     N
      \\  /
        C
        |
        OR
```

Изоціануровые эфиры образуются при дѣйствіи іодистыхъ алкиловъ на серебряную соль ціануровой кислоты. Въ этихъ эфирахъ радикалъ связанъ съ азотомъ, потому что при кипяченіи со щелочью они расщепляются на первичный аминъ и углекислоту. Это выражается слѣдующей структурой:

$$
\begin{array}{ccc}
 & N.R & \\
OC & & CO \\
| & & | \\
R.N & & N.R \\
 & CO &
\end{array}
$$

Впрочемъ, при обыкновенной температурѣ іодистый алкилъ и серебряная соль даютъ O-эфиры. Послѣдніе при нагрѣваніи превращаются въ N-эфиры; отсюда видно, что введеніе радикала совершается неодинаково, смотря по тому, производятъ ли его при обыкновенной или повышенной температурѣ. См. кромѣ того далѣе **281**.

Строеніе ціамелида, по всей вѣроятности, выражается формулой

$$
\begin{array}{ccc}
 & O & \\
HN:C & & C:NH \\
| & & | \\
O & & O \\
 & C:NH &
\end{array}
$$

потому что это соединеніе менѣе устойчиво, чѣмъ ціануровая кислота; оно разлагается, напр., уже отъ продолжительнаго кипяченія съ водой на двуокись углерода и аммiакъ совершенно такъ же, какъ и паральдегидъ, который заключаетъ въ себѣ подобное углерод-кислородное кольцо, легко можетъ быть расщепленъ. Полимеризація ціановой кислоты и уксуснаго альдегида протекаетъ также при аналогичныхъ явленіяхъ. Формула объясняетъ также, что для ціамелида не существуетъ солей, кромѣ ртутной соли, въ чемъ находитъ свое выраженіе способность этого металла связываться съ азотомъ.

Производныя угольной кислоты.

248. Угольная кислота, H_2CO_3, въ свободномъ состояніи неизвѣстна; существованіе ея допускаютъ въ водномъ растворѣ двуокиси углерода; она крайне легко распадается на воду и двуокись углерода или угольный ангидридъ; это—кислота двухосновная. Углекислота и ея соли обыкновенно описываются въ неорганической химіи, поэтому здѣсь мы ограничимся разсмотрѣніемъ нѣкоторыхъ изъ ея органическихъ производныхъ.

Ф о с г е н ъ, $COCl_2$.

249. Фосгенъ образуется черезъ присоединеніе хлора къ окиси углерода. Такое названіе дано Д е в и, который ошибочно думалъ, что указанное присоединеніе можетъ происходить только на солнечномъ свѣту. Фосгенъ—газъ съ удушливымъ запахомъ; легко растворимъ въ

бензолѣ; въ жидкомъ состояніи онъ имѣется въ продажѣ и служитъ для различныхъ реакцій. Фосгенъ можно разсматривать, какъ хлорангидридъ угольной кислоты.

Въ пользу такого представленія говорятъ слѣдующіе факты: съ водой фосгенъ медленно реагируетъ, давая соляную кислоту и углекислоту; съ алкоголемъ при обыкновенной температурѣ сперва образуется *хлороугольный эфиръ*:

$$CO\begin{matrix}\nearrow \boxed{Cl \quad H}OC_2H_5 \\ \searrow Cl \quad + \end{matrix} = CO\begin{matrix}\nearrow OC_2H_5 \\ \searrow Cl\end{matrix} + HCl.$$

При болѣе продолжительномъ дѣйствіи алкоголя или алкоголята натрія образуются *эфиры угольной кислоты*, $CO(OC_2H_5)_2$.

При взаимодѣйствіи съ аммiакомъ оба атома хлора замѣщаются амидными группами; значитъ, получается $CO(NH_2)_2$, амидъ угольной кислоты, мочевина. Всѣ указаныя превращенія характерны для хлорангидридовъ.

Хлороугольные эфиры (называются также *хлормуравьиными*) являются безцвѣтными жидкостями съ рѣзкимъ запахомъ, которыя кипятъ безъ разложенія. Они могутъ служить для введенія въ соединенія группы $-COOC_2H_5$ (**238**). Угольные эфиры также жидки, но обладаютъ эфирнымъ запахомъ и въ водѣ нерастворимы; омыляются легко.

Сѣроуглеродъ, CS_2.

250. Это соединеніе можно приготовить прямымъ синтезомъ, пропуская пары сѣры черезъ раскаленный уголь; въ этомъ состоитъ техническій способъ полученія сѣроуглерода. Сырой продуктъ обладаетъ въ высшей степени противнымъ запахомъ, который устраняется перегонкой. Очищенный сѣроуглеродъ представляетъ собой сильно преломляющую жидкость, почти безцвѣтную, съ эфирнымъ запахомъ, т. кип. 46°; въ водѣ не растворяется, уд. вѣс. при 20°—1,262. Онъ крайне легко воспламеняется и при вдыханіи дѣйствуетъ, какъ ядъ, почему при работѣ съ нимъ необходима осторожность. Сѣроуглеродъ является превосходнымъ средствомъ для извлеченія жира изъ костей и пр., а также и маселъ, а потому находитъ широкое примѣненіе для экстракціи ихъ изъ маслянистыхъ сѣмянъ; употребляется также для „вулканизація" каучука.

Сѣроуглеродъ—прочное соединеніе, несмотря на то, что оно—эндотермическое *); онъ выдерживаетъ нагрѣваніе; однако пары его могутъ взрывать подъ вліяніемъ гремучей ртути. При обыкновенной температурѣ галоиды дѣйствуютъ на него слабо; но, въ присутствіи переносчика галоида, хлоръ или бромъ реагируютъ такъ, что образуется четыреххлористый (четырехбромистый) углеродъ.

CS_2, подобно CO_2, является ангидридомъ. Присоединяя сѣрнистыя щелочи, онъ даетъ *тритіугольныя соли*:

$$BaS + CS_2 = BaCS_3.$$

---

*) См. Основы неорг. химіи, В. Оствальда, стр. 398. *Прим. пер.*

Ba-соль—желтаго цвѣта, трудно растворима въ водѣ. Свободная тритіугольная кислота H_2CS_3 можетъ быть получена изъ ея солей дѣйствіемъ разведенныхъ кислотъ въ видѣ разлагающагося масла. Калійная соль ея примѣняется для истребленія филлоксеры.

Присоединяя алкоголятъ калія, сѣроуглеродъ образуетъ калійную соль *ксантогеновой кислоты*:

$$CS_2 + KOC_2H_5 = CS\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown SK \end{matrix}$$

Она выдѣляется въ формѣ желтыхъ блестящихъ иголъ при взбалтываніи сѣроуглерода съ растворомъ ѣдкаго кали въ абсолютномъ спирту. Свободная ксантогеновая кислота весьма непрочна, она обязана своимъ названіемъ тому явленію, что ея соли съ мѣднымъ купоросомъ даютъ темнобурый осадокъ мѣдной соли (окисп), которая быстро переходитъ въ желтую соль закиси.

Сѣроокись углерода, *COS*.

251. Это соединеніе—горючій газъ, безъ цвѣта и запаха, образуется изъ изоціановаго эфира и сѣроводорода:

$$2CO\,N.C_2H_5 + H_2S = COS + CO(NHC_2H_5)_2.$$

Въ **245** уже указывалось образованіе *COS* изъ изороданового эфира. Сѣроокись углерода получается также при пропусканіи смѣси *CO* и паровъ сѣры черезъ слабо накаленную трубку.

Своеобразное явленіе представляетъ собой образованіе *COS* при пропусканіи паровъ сѣроуглерода черезъ каолинъ (силикатъ алюминія), накаленный до красна; при этомъ каолинъ дѣйствуетъ, какъ окислитель, такъ, какъ одинъ атомъ сѣры CS_2 замѣщается кислородомъ; одновременно образуется SiS_2.

Сѣроокись углерода очень медленно поглощается (съ разложеніемъ) щелочами. Она можетъ образовать съ алкоголятами соли, которыя можно произвести отъ углекислыхъ солей, представляя, что кислородъ отчасти замѣщенъ сѣрой:

$$COS + C_2H_5OK = CO\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown SK \end{matrix}$$

М о ч е в и н а, CON_2H_4.

252. Мочевина (Urea) обязана своимъ названіемъ нахожденію въ мочѣ человѣка, млекопитающихъ, амфибій и рыбъ.

Взрослый человѣкъ ежедневно выдѣляетъ 1500 гр. мочи, которая содержитъ приблизительно 2% мочевины, слѣдовательно, ежедневно вырабатываетъ около 30 гр. мочевины. Чтобы получить эту мочевину, мочу сильно выпариваютъ и затѣмъ прибавляютъ азотной кислоты. Такимъ образомъ, осаждается

азотнокислая мочевина, которая еще окрашена въ желтый цвѣтъ отъ желчныхъ пигментовъ. Поэтому осадокъ снова растворяютъ въ водѣ и прибавляютъ хамелеона, который разрушаетъ названные вещества; затѣмъ растворъ азотнокислой соли обрабатываютъ углекислымъ баріемъ, отчего мочевина выдѣляется въ свободномъ видѣ:

$$\underset{\text{азотнокисл. мочевина}}{2CON_2H_4.HNO_3} + BaCO_3 = 2CON_2H_4 + Ba(NO_3)_2 + H_2O + CO_2.$$

Выпариваніемъ до суха получаютъ смѣсь мочевины и азотнокислаго барія, откуда крѣпкимъ спиртомъ выщелачиваютъ мочевину.

Мочевина является конечнымъ продуктомъ превращенія бѣлковыхъ веществъ въ организмѣ человѣка. Мы видѣли (**249**), что мочевину по способу ея образованія изъ фосгена, хлорангидрида угольной кислоты, можно разсматривать, какъ амидъ этой кислоты. Отсюда вытекаетъ ея структура:

$$\underset{\text{фосгенъ}}{CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}} + \begin{matrix}H.NH_2\\ H.NH_2\end{matrix} = \underset{\text{мочевина}}{CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}} + 2HCl.$$

Аналогично амидамъ кислотъ, мочевина получается также дѣйствіемъ амміака на хлороугольные эфиры.

Далѣе, она образуется присоединеніемъ амміака къ изоціановой кислотѣ:

$$C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

Изоціановокислый аммоній въ водномъ растворѣ при выпариваніи переходитъ въ мочевину. Это и есть синтезъ Вёлера, который приготовилъ мочевину (1), сгущая растворъ $2KNCO$ и $(NH_4)_2SO_4$.

Walker и Hambly подробнѣе изучили эту реакцію, столь важную для исторіи химіи. При этомъ оказалось, что происходитъ и обратная реакція, превращеніе мочевины въ изоціановый аммоній, потому что какъ только мочевина была растворена въ кипящей водѣ, растворъ сразу давалъ отъ азотнокислаго серебра осадокъ изоціановаго серебра. Значитъ, имѣется равновѣсіе:

$$\underset{\text{мочевина}}{CO(NH_2)_2} \rightleftarrows \underset{\text{изоціановокислый аммоній}}{CON.NH_4},$$

при которомъ перевѣсъ въ сильной степени на сторонѣ мочевины, такъ какъ растворъ въ состояніи равновѣсія содержитъ лишь нѣсколько процентовъ изоціановаго аммонія. Температура мало вліяетъ здѣсь на состояніе равновѣсія, откуда вытекаетъ, что взаимное превращеніе системъ сопровождается лишь незначительнымъ тепловымъ эффектомъ (100).

Мочевина кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ подобно калійной селитрѣ, крайне легко растворима въ водѣ и алкоголѣ и плавится при 132°. Какъ и амины, она присоединяетъ кислоты, хотя только одинъ эквивалентъ, и образуетъ соли. Изъ нихъ *азотнокислая соль*, $CON_2H_4.HNO_3$, и *щавелевокислая*, $2CON_2H_4.C_2H_2O_4$, трудно растворимы въ растворѣ соотвѣтствующихъ кислотъ.

Въ иныхъ случаяхъ, особенно при нѣкоторыхъ процессахъ конденсаціи, мочевина реагируетъ такъ, какъ будто бы она имѣетъ строеніе $C \begin{matrix} \diagup NH \\ - OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$.

Одинъ эфиръ этой изомочевины получается присоединеніемъ метиловаго алкоголя къ ціанамиду; присоединеніе легко происходитъ въ присутствіи HCl:

$$\underset{\text{ціанамидъ}}{C \begin{matrix} \equiv N \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}} + HOCH_3 = \underset{\text{метил-изомочевина}}{C \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}}.$$

Доказательствомъ строенія этого соединенія, кромѣ указаннаго способа образованія, служитъ между прочимъ и тотъ фактъ, что при нагрѣваніи съ соляной кислотой получается хлористый метилъ. Значитъ, CH_3 связанъ не съ азотомъ, такъ какъ метилмочевина, $CO \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NHCH_3 \end{matrix}$, при той же самой обработкѣ, даетъ метиламинъ.

При нагрѣваніи мочевина сперва плавится; затѣмъ выдѣляются газы, главнымъ образомъ, NH_3 и CO_2. Спустя нѣкоторое время масса снова затвердѣваетъ. При этомъ, въ качествѣ главной реакціи, происходитъ слѣдующее: изъ двухъ молекулъ мочевины выдѣляется аммiакъ и образуется *биуретъ*:

$$CO \begin{matrix} \diagup NH_2 \quad H_2N \diagdown \\ \diagdown \underline{NH_2 H} \; HN \diagup \end{matrix} CO = \underset{\text{биуретъ}}{NH_2.CO.NH.CO.NH_2} + NH_3.$$

Биуретъ кристаллизуется въ длинныхъ иглахъ и плавится съ разложеніемъ при 190°; въ щелочномъ растворѣ биуретъ даетъ съ сѣрнокислой мѣдью фіолетовокрасное окрашиваніе (биуретовая реакція).

При дальнѣйшемъ нагрѣваніи биуретъ соединяется, выдѣляя аммiакъ, еще съ одной молекулой мочевины и даетъ ціануровую кислоту:

$$\begin{matrix} H|NH.CO.NH.CO.NH|H \\ H_2N|.CO.|NH_2 \end{matrix} = \underset{\text{ціануровая к.}}{\begin{matrix} NH \\ OC \quad CO \\ | \qquad | \\ HN \quad NH \\ CO \end{matrix}} + 2NH_3.$$

При нагрѣваніи съ основаніями мочевина разлагается, подобно амидамъ кислотъ: она даетъ углекислоту и аммiакъ.

Количественное опредѣленіе мочевины въ мочѣ имѣетъ важное значеніе для физіологической химіи. Для этого пользуются различными методами. Методъ Бунзена основанъ на томъ, что мочевина при нагрѣваніи съ амміачнымъ растворомъ хлористаго барія разлагается на углекислоту и амміакъ, слѣдовательно, образуется углекислый барій, который собираютъ и взвѣшиваютъ. Методъ Кнопа имѣетъ въ основѣ тотъ фактъ, что мочевина, подъ вліяніемъ такъ наз. „бромноватистой щелочи", количественно выдѣляетъ азотъ въ свободномъ видѣ. Собирая и измѣряя газъ, опредѣляютъ количество мочевины. Наконецъ, методъ титрованія Либиха основывается на томъ, что азотнокислая окись ртути въ слабомъ растворѣ мочевины выдѣляетъ осадокъ, имѣющій составъ $2CON_2H_4.Hg(NO_3)_2 3HgO$. Конецъ реакціи можно узнать по образованію желтаго осадка основной азотнокислой ртути, которая получается при смѣшиваніи капли жидкости съ растворомъ соды.

Въ мочѣ находятся, кромѣ мочевины, еще другія вещества, которыя мѣшаютъ при опредѣленіи мочевины. Въ руководствахъ физіологической химіи указывается, какъ, несмотря на это, можно получить истинную величину для содержанія мочевины.

Изъ ціановокислаго калія и гидразина $H_2N.NH_2$ получается *семикарбазидъ*, $NH_2CO.NH.NH_2$, основаніе съ т. пл. 96°, которое, подобно гидроксиламину, реагируетъ съ альдегидами и кетонами:

$$R_2.CO + H_2N.NH.CO.NH_2 = R_2C:N.NH.CO.NH_2 + H_2O.$$

Получаемыя такимъ образомъ соединенія называются *семикарбазонами* и иногда отлично кристаллизуются; поэтому они примѣняются для нахожденія и выдѣленія альдегидовъ и кетоновъ изъ смѣсей.

Производныя карбаминовой кислоты.

254. Свободная карбаминовая кислота, $NH_2CO.OH$, неполный амидъ угольной кислоты, неизвѣстна. Извѣстны только ея соли, эфиры и хлористое производное. Аммоніевая соль ея образуется путемъ соединенія сухого амміака съ сухой углекислотой:

$$CO_2 + NH_3 = C{\overset{OH}{\underset{NH_2}{=O}}} ; + NH_3 = C{\overset{OHNH_3}{\underset{NH_2}{=O}}}$$

карбаминовокислый аммоній.

При пропусканіи углекислоты въ амміачный растворъ хлористаго кальція не получается осадка, потому что при этомъ образуется растворимый въ водѣ карбаминовокислый кальцій $CO\begin{matrix} Oca \\ NH_2 \end{matrix}$ $(ca = {}^1/_2 Ca)$.

Растворы карбаминовыхъ солей при нагрѣваніи легко переходятъ въ углекислыя соли и амміакъ.

Эфиры карбаминовой кислоты называются уретанами. Они образуются дѣйствіемъ эфировъ угольной кислоты или хлороугольныхъ эфировъ на амміакъ или амины:

$$CO\begin{matrix} OC_2H_5 + H.NH_2 \\ \\ OC_2H_5 \end{matrix} = CO\begin{matrix} NH_2 \\ \\ OC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH;$$

этиловый эфиръ угольн. к. — уретанъ.

$$CO\begin{matrix} Cl + H.NH_2 \\ \\ OC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow CO\begin{matrix} NH_2 \\ \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

этиловый эфиръ хлороугольной к.

Уретаны образуются также присоединеніемъ алкоголя къ изоціановымъ эфирамъ:

$$C\begin{matrix} O \\ NCH_3 \end{matrix} + HOC_2H_5 = C\begin{matrix} OC_2H_5 \\ O \\ NHCH_3 \end{matrix}$$

Уретаны получаются также кипяченіемъ азидовъ кислотъ съ алкоголемъ:

$$R.CON_3 + C_2H_5OH = R.NHCO_2C_2H_5 + N_2.$$

азидъ кислоты — уретанъ

Такъ какъ азиды соотвѣтствующихъ кислотъ получаются легко (**105**), съ другой стороны, изъ уретановъ легко можно приготовить соотвѣтствующіе амины, то здѣсь мы имѣемъ путь для замѣщенія карбоксила амидной группой; послѣдовательно получаются слѣдующія соединенія:

$$R.CO_2H \rightarrow R.CO_2C_2H_5 \rightarrow R.CO.NH.NH_2 \rightarrow R.CON_3 \rightarrow$$

кислота — эфиръ — гидразидъ — азидъ

$$\rightarrow R.NH.CO_2C_2H_5 \rightarrow R.NH_2.$$

уретанъ — первичный аминъ

Уретаны перегоняются безъ разложенія; обыкновенный уретанъ $CO<\begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$ плавится при 51° и очень легко растворимъ въ водѣ. При кипяченіи съ основаніями уретаны разлагаются на алкоголь, углекислоту и аммiакъ.

При смѣшиваніи съ очень концентрированной азотной кислотой образуется нитроуретанъ $C_2H_5O_2C.NH.NO_2$, который при осторожномъ расщепленіи даетъ нитрамидъ NH_2NO_2.

Тіомочевина, CSN_2H_4.

255. Подобно тому, какъ изоціановый аммоній можетъ перегруппировываться въ мочевину, возможна перегруппировка роданистаго аммонія въ тіомочевину. Это достигается нагрѣваніемъ сухой соли; однако, превращеніе происходитъ не количественно, такъ какъ тіомочевина при нагрѣваніи обратно переходитъ въ роданистый аммоній. На основаніи этого способа образованія структура тіомочевины аналогична съ обыкновенной мочевиной, т.-е., $CS<\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$. Впрочемъ, извѣстны также производныя тіомочевины, въ которыхъ

ей приходится приписать таутомерную формулу $C\begin{matrix}NH_2\\SH\\NH\end{matrix}$. Такъ, присоединеніемъ іодистаго алкила RJ, образуются соединенія съ слѣдующей формулой:

$$C\begin{matrix}NH_2\\-S\,|H+J|\,C_2H_5\\NH\end{matrix} = \left(C\begin{matrix}NH_2\\-SC_2H_5\\NH\end{matrix}\right)HJ.$$

Дѣло въ томъ, что этотъ продуктъ присоединенія, при расщепленіи, даетъ меркаптанъ, а при окисленіи—сульфокислоту, откуда слѣдуетъ, что радикалъ связанъ съ сѣрой.

Тіомочевина хорошо кристаллизуется; т. плавленія 172°, въ водѣ хорошо растворима, въ алкоголѣ крайне трудно. При обработкѣ окисью ртути отщепляется сѣроводородъ и получается ціанамидъ:

$$C\begin{matrix}NH_2\\=S\\NH_2\end{matrix} = C\begin{matrix}\equiv N\\NH_2\end{matrix} + H_2S.$$

Гуанидинъ, CN_3H_5.

256. Это соединеніе образуется при дѣйствіи аммiака на ортоугольный эфиръ. Теченіе реакціи нужно представлять себѣ такимъ образомъ, что сперва при углеродѣ появляются четыре амидныхъ группы, но образующееся такимъ образомъ тѣло сейчасъ же отщепляетъ 1 моль аммiака:

$$C(OC_2H_5)_4 \longrightarrow C\begin{matrix}NH_2\\NH|H\\NH_2\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow C\begin{matrix}NH_2\\=NH\\NH_2\end{matrix}.$$

ортоугольный эфиръ. гуанидинъ.

Структурная формула гуанидина, вытекающая на основаніи этого способа образованія, находитъ дальнѣйшее подтвержденіе въ синтезѣ изъ ціанамида и аммiака. Въ послѣднемъ случаѣ нагрѣваютъ ціанамидъ съ алкогольнымъ растворомъ нашатыря:

$$C\begin{matrix}\equiv N\\NH_2\end{matrix} + NH_4Cl = \left(C\begin{matrix}NH_2\\=NH\\NH_2\end{matrix}\right)HCl.$$

Обыкновенно гуанидинъ готовится нагрѣваніемъ роданистаго аммонія до 180°—185°, при чемъ образуется роданистая соль его. Этотъ процессъ проходитъ слѣдующія фазы:

$$C\begin{matrix}NH.NH_3\\S\end{matrix} \longrightarrow CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow C\begin{matrix}NH_2\\\equiv N;\end{matrix}$$

роданистый аммоній тіомочевина ціанамидъ

послѣдній присоединяетъ одну молекулу еще неизмѣненной роданистой соли:

$$C\equiv N \diagup NH_2 + NH_3.HCNS = \left(C=NH \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}\right) HCNS.$$

роданистый гуанидинъ

Гуанидинъ представляетъ собой кристаллическую, безцвѣтную массу, которая на воздухѣ расплывается и притягиваетъ углекислоту. Онъ является сильнымъ основаніемъ. Многія изъ его солей хорошо кристаллизуются. Изъ сравненія гуанидина съ мочевиной, имѣющей нейтральную реакцію, видно, насколько сильно повышаются основныя свойства послѣдней, благодаря замѣнѣ карбонильнаго кислорода имидной группой.

Если азотнокислый гуанидинъ обработать сѣрной кислотой при низкой температурѣ, то образуется нитрогуанидинъ $C\begin{matrix} \diagup NH.NO_2 \\ =NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, который, благодаря своей трудной растворимости, непосредственно выдѣляется, если смѣсь, полученную отъ реакціи, вылить въ холодную воду. Черезъ возстановленіе изъ него получается *амидогуанидинъ* $C\begin{matrix} \diagup NH.NH_2 \\ =NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$. Послѣдній при кипяченіи съ разведенными кислотами или щелочами разлагается, выдѣляя углекислоту, амміакъ и *диамидъ* или *гидразинъ* $H_2N.NH_2$. Отсюда вытекаетъ строеніе нитро- и амидосоединенія.

Важное производное гуанидина есть *аргининъ*, $C_6H_{14}N_4O_2$, который добывается изъ бѣлковыхъ веществъ; его можно синтетически приготовить дѣйствіемъ ціанамида на орнитинъ (200).

$$\underset{\text{орнитинъ}}{CO_2H.CHNH_2.(CH_2)_3.NH_2} + \underset{\text{ціанамидъ}}{CN_2H_2} = \underset{\text{аргининъ}}{CO_2H.CHNH_2.(CH_2)_3NH \diagdown CNH. \diagup H_2N}$$

Впрочемъ, не совсѣмъ доказано, присоединяется ли ціанамидъ къ ω-NH_2-группѣ, какъ здѣсь допущено, или же, можетъ-быть, къ α-NH_2-группѣ.

Группа мочевой кислоты.

257. Мочевая кислота, $C_5H_4N_4O_3$, названная такъ, потому что встрѣчается въ мочѣ (въ маломъ количествѣ), образуетъ центральный пунктъ въ группѣ особеннаго рода производныхъ мочевины. Она стоитъ въ тѣсной связи съ *уреидокислотами* и *уреидами кислотъ*; эти послѣднія представляютъ собой амидокислоты, соотвѣтственно амиды кислотъ, въ которыхъ на мѣстѣ группы NH_2 стоитъ остатокъ мочевины $NH_2.CO\,NH$—.

Какъ примѣръ уреидовъ кислотъ (*ураминовыя кислоты*), можно назвать *парабановую кислоту*, $C_3H_2N_2O_3$, образующуюся окисленіемъ

мочевой кислоты. Если ее нагрѣвать долгое время съ разведенными щелочами, то она, поглощая двѣ моли воды, даетъ мочевину и щавелевую кислоту. На этомъ основаніи парабановую кислоту слѣдуетъ представлять, какъ *оксалилмочевину*:

$$
\begin{array}{l}
\quad NH \qquad\qquad OHH \\
CO \qquad\qquad\qquad\qquad COOH \qquad H_2N \\
\mid \qquad\quad >CO + \qquad = \quad \mid \qquad + \qquad\quad >CO. \\
CO \qquad\qquad\qquad\qquad COOH \qquad H_2N \\
\quad NH \qquad\qquad OHH
\end{array}
$$

парабановая к.

Но при осторожномъ нагрѣваніи съ разведенными щелочами присоединяется только одинъ моль воды и образуется *оксалуровая кислота*:

$$
\begin{array}{l}
\quad NH \qquad\qquad\qquad\quad NH \\
CO \qquad\qquad\qquad CO \qquad CO \\
\mid \qquad\quad >CO = \quad \mid \qquad\quad \mid \\
CO \qquad\qquad\qquad COOH \quad NH_2 \\
\quad NH \\
+ OHH
\end{array}
$$

оксалуровая к.

Важный продуктъ расщепленія мочевой кислоты есть *аллоксанъ*, $C_4H_2N_2O_4$, который образуется окисленіемъ ея съ помощью азотной кислоты. Такъ какъ при обработкѣ щелочами аллоксанъ расщепляется съ поглощеніемъ $2H_2O$ на мочевину и мезоксалевую кислоту, то его нужно представлять себѣ, какъ мезоксалилмочевину:

$$
\begin{array}{lcl}
CO-NH+OHH & & COOH \quad NH_2 \\
\mid \qquad\quad \mid & & \mid \qquad\qquad \mid \\
CO \qquad CO & = & CO \quad + \quad CO\,. \\
\mid \qquad\quad \mid & & \mid \qquad\qquad \mid \\
CO-NH+OHH & & COOH \quad NH_2
\end{array}
$$

аллоксанъ мезоксалевая к.

Окисленіе аллоксана азотной кислотой даетъ углекислоту и парабановую кислоту.

Если аллоксанъ подвергать возстановленію (хлористымъ оловомъ), то получается *аллоксантинъ*:

$$2C_4H_2O_4N_2 + 2H = C_8H_6O_8N_4.$$

аллоксанъ аллоксантинъ

Аллоксантинъ образуется также при непосредственномъ выпариваніи мочевой кислоты съ разведенной азотной кислотой. Если его обработать амміакомъ, то образуются *мурексидъ*, великолѣпнаго пурпурокраснаго цвѣта, который слѣдуетъ разсматривать, какъ амміачную соль *пурпуровой кислоты* $C_8H_3O_6N_5$. Образованіе мурексида служитъ *реактивомъ на мочевую кислоту*. Аллоксантинъ весьма трудно растворимъ въ холодной водѣ и даетъ съ баритовой водой красивое синее окрашиваніе.

Другой продуктъ расщепленія мочевой кислоты, *аллантоинъ*,

образуется изъ нея при окисленіи хамелеономъ и имѣетъ важное значеніе для сужденія относительно ея структуры:

$$CO\begin{matrix} \diagup NH-CHNH.CO.NH_2 \\ \quad\quad | \\ \diagdown NH-CO \end{matrix}$$

аллантоинъ

Синтезъ этого соединенія, состоящій въ нагрѣваніи мочевины съ глиоксилевой кислотой, доказываетъ справедливость предшествующей структурной формулы:

$$CO\begin{matrix} \diagup NH\,|\,\underline{H+HO}\,|-\overset{H}{C}-|\,\underline{OH+H}\,|\,HN.CO.NH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown NH\,|\,\underline{H+HO}\,|-CO \end{matrix} \longrightarrow CO\begin{matrix} \diagup NH-CH-NH.CO.NH_2 \\ | \\ \diagdown NH-CO\,. \end{matrix}$$

глиоксилевая кислота. аллантоинъ.

Образованіе аллоксана и аллантоина изъ мочевой кислоты даетъ возможность понять структуру послѣдней. Образованіе аллоксана позволяетъ заключить о присутствіи комплекса $\begin{matrix} C.N \\ \dot{C} \\ \dot{C}.N \end{matrix}\!\!>\!C$ въ мочевой кислотѣ; появленіе аллантоина заставляетъ допустить, что должно быть два остатка мочевины и комплексъ $C\begin{matrix} \diagup N.C \\ \quad | \\ \diagdown N.C \end{matrix}$. Этому отвѣчаетъ слѣдующая структурная формула мочевой кислоты:

$$\begin{matrix} NH-CO & & \\ \dot{C}O & \dot{C}\,.\,NH & \\ & \| & >CO, \\ \dot{N}H-C & .\,NH & \end{matrix}$$

которая весьма удовлетворительно объясняетъ и всѣ остальныя химическія свойства ея.

Предыдущая формула находитъ еще подтвержденіе въ слѣдующемъ синтезѣ. Изъ малоновой кислоты и мочевины получается *малонилмочевина* (барбитуровая кислота) $\begin{matrix} NH-CO \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CH_2 \\ | \quad\quad | \\ NH-CO \end{matrix}$. Дѣйствіемъ азотистой кислоты на это тѣло образуется изонитрозосоединеніе (*віолуровая* кислота) $\begin{matrix} NH-CO \\ | \quad\quad | \\ CO \quad C=NOH \\ | \quad\quad | \\ NH-CO \end{matrix}$, структура ко-

торой вытекаетъ на основаніи образованія ея изъ аллоксана и гидроксиламина. Віолуровая кислота при возстановленіи даетъ *амидобарбитуровую кислоту*,

```
NH—CO
|    |
CO   C<NH2
|    | H
NH—CO
```

которая реагируетъ съ ціановокислымъ каліемъ, аналогично аминамъ, присоединяющимъ молекулу изоціановой кислоты:

```
NH—CO
|    |  NH
CO   C<    \
|    | :H:  CO.
|    |      |
NH— C|O H HN
```

Это соединеніе — *псевдомочевая кислота*; она отличается отъ мочевой к. только тѣмъ, что содержитъ одну лишнюю молекулу воды. Впрочемъ, какъ указано въ формулѣ, вода легко можетъ отщепляться, а именно, при кипяченіи съ очень большимъ избыткомъ 20% HCl, при чемъ получается соединеніе съ структурой мочевой кислоты, и, дѣйствительно, тождественное съ ней.

Мочевая кислота весьма трудно растворима въ водѣ; она растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и водой снова осаждается изъ раствора. Смотря по тому, замѣщаетъ ли металлъ одинъ или два водорода, она образуетъ два ряда солей. *Нейтральная натріевая соль*, $C_5H_2N_4O_3Na_2+H_2O$, гораздо легче растворима, нежели кислая соль $2C_5H_3N_4O_3Na+H_2O$. Довольно легко растворима въ водѣ нейтральная литіевая соль.

Мочевая кислота находится въ мочѣ плотоядныхъ лишь въ незначительномъ количествѣ. Экскременты птицъ, рептилій, змѣй состоятъ большей частью изъ аммiачной соли этой кислоты; напримѣръ, экскременты змѣй являются хорошимъ исходнымъ матеріаломъ для полученія мочевой кислоты. При нѣкоторыхъ патологическихъ состояніяхъ человѣческаго организма (напримѣръ, при ревматизмѣ) мочевая кислота отлагается въ формѣ трудно растворимыхъ кислыхъ солей въ суставахъ и т. д. Въ качествѣ лѣчебнаго средства примѣняютъ воду, содержащую литій, въ виду растворимости мочевокислаго литія.

258. Существуетъ довольно большое число соединеній, имѣющихъ тотъ же самый углеродный скелетъ, какъ и мочевая кислота. Эти вещества, отчасти животнаго происхожденія, отчасти растительнаго. Къ числу первыхъ принадлежатъ *гипоксантинъ* $C_5H_4N_4O$, *ксантинъ* $C_5H_4N_4O_2$, и *гуанинъ* $C_5H_5N_5O$, къ числу послѣднихъ растительныя основанія *теоброминъ* $C_7H_8N_4O_2$, и *каффеинъ* $C_8H_{10}N_4O_2$. Для достиженія раціональной номенклатуры указанныхъ и другихъ, относящихся сюда соединеній, Э. Фишеръ разсматриваетъ ихъ, какъ производныя пурина (см. ниже):

```
1   N = CH 6
    |    |  7
2  HC   5C—NH
    ‖    ‖     >CH 8,
3   N —  C——N
         4   9
```

у котораго атомы C и N пронумерованы въ указанномъ порядкѣ. Въ такомъ случаѣ ксантинъ, теоброминъ и каффеинъ, для которыхъ подходятъ послѣдующія структурныя формулы, получаютъ опредѣленныя раціональныя названія:

```
NH—CO                      NH—CO                        CH3N—CO
|    |                     |    |      CH3              |    |       CH3
CO   C—NH                  CO   C—N /                   CO   C — N /
|    ||    >CH             |    ||     >CH              |    ||      >CH
NH—C — N                   CH3.N  C—N                   CH3N—C — N
```

ксантинъ 2-6-диоксипуринъ; теоброминъ 3-7-диметил-2-6-диоксипуринъ; каффеинъ 1-3-7-триметил-2-6-диоксипуринъ

По этимъ формуламъ теоброминъ является диметильнымъ, каффеинъ—триметильнымъ производнымъ ксантина; они могутъ быть получены метилированіемъ ксантина.

Ксантинъ, $C_5H_4N_4O_2$, встрѣчается во всѣхъ тканяхъ нашего тѣла; онъ представляетъ собой безцвѣтный порошокъ, трудно растворимый въ водѣ и имѣетъ очень слабыя основныя свойства. При окисленіи его получается аллоксанъ и мочевина.

Теоброминъ, $C_7H_8N_4O_2$, находится въ какао, откуда и добывается; въ водѣ очень трудно растворимъ. При окисленіи даетъ монометилаллоксанъ и монометилмочевину.

Каффеинъ, или *теинъ*, $C_8H_{10}N_4O_2$, содержится въ кофе и въ чаю; кристаллизуется съ одной частицей воды въ видѣ шелковистыхъ, блестящихъ иголъ и довольно хорошо растворимъ въ водѣ. Добывается обыкновенно изъ чайной пыли. При осторожномъ окисленіи образуется диметилаллоксанъ и монометилмочевина.

На основаніи продуктовъ окисленія теобромина и каффеина опредѣляется положеніе метильныхъ группъ въ ихъ молекулахъ.

Сходство въ строеніи мочевой кислоты, съ одной стороны, и ксантина, каффеина и теобромина, съ другой, очень рѣзко бросается въ глаза:

```
NH—CO                    NH—CO
|    |                   |    |
CO   C—NH                CO   C—NH
|    ||    >CO           |    ||    >CH.
NH—C—NH                  NH—C - N
```

мочевая кислота; ксантинъ.

Согласно приведеннымъ формуламъ ксантинъ является продуктомъ возстановленія мочевой кислоты, и нѣтъ недостатка въ попыткахъ возстановить послѣднюю въ ксантинъ. Это удалось Э. Фишеру въ 1897 году; онъ нашелъ нѣсколько путей, которые ведутъ отъ мочевой кислоты къ названнымъ тремъ тѣламъ; благодаря этому, быть можетъ, сталъ возможенъ даже техническій синтезъ этихъ основаній, очень важныхъ въ терапевтическомъ отношеніи, теобромина и каффеина, изъ мочевой кислоты.

Прямое замѣщеніе кислорода водородомъ у мочевой кислоты оказалось весьма затруднительнымъ. Поэтому Э. Фишеръ сперва замѣщалъ кислородъ хлоромъ, съ помощью $POCl_3$. Въ полученныхъ галоидныхъ производныхъ можно потомъ различными способами замѣстить атомы хлора другими группами или атомами.

При обработкѣ мочевой кислоты $POCl_3$ сперва образуется

8-окси-2-6-дихлорпуринъ, который при дальнѣйшемъ очень осторожномъ дѣйствіи того же самаго реактива дастъ 2-6-8 трихлорпуринъ:

$$\begin{array}{l} N = C.Cl \\ |\quad\quad | \\ ClC \quad C-NH \\ \|\quad\quad \| \qquad \geqslant C.Cl. \\ N-C-N \end{array}$$

Слѣдовательно, мочевая кислота реагируетъ при этомъ по таутомерной формулѣ (240)

$$\begin{array}{l} N = C.OH \\ |\quad\quad | \\ HOC \quad C-NH \\ \|\quad\quad \| \qquad \geqslant COH \\ N-\ C.\ N \end{array}$$

согласно которой она является трехгидроксильнымъ пуриномъ; а въ немъ при дѣйствіи $POCl_3$ гидроксилы нормальнымъ образомъ замѣщаются хлоромъ.

* При дѣйствіи HJ и NH_4J при 0° трихлорпуринъ переходитъ въ дііодпуринъ:

$$C_5HN_4Cl_3 + 4HJ = C_5H_2N_4J_2 + 3HCl + 2J;$$

послѣдній же при кипяченіи воднаго раствора съ цинковой пылью даетъ *пуринъ*. Пуринъ — бѣлый кристаллическій порошокъ (т. пл. 216—217°), въ водѣ очень легко растворимъ и обладаетъ лишь слабыми основными свойствами, такъ какъ лакмусъ отъ него не синѣетъ.

Отъ трихлорпурина къ ксантину имѣется слѣдующій переходъ:

Въ трихлорпуринѣ атомъ хлора 8 очень устойчивъ по отношенію къ щелочамъ, тогда какъ атомы хлора 2 и 6 обмѣниваются относительно легко. При обработкѣ трихлорпурина этилатомъ Na замѣщаются группами $-OC_2H_5$, именно, только Cl-атомы 2 и 6. При нагрѣваніи образовавшагося соединенія съ іодистоводородной кислотой, съ одной стороны, омыляются группы OC_2H_5, съ другой стороны, Cl атомъ 8 замѣщается водородомъ и въ результатѣ получается ксантинъ:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\; N = C.OC_2H_5 \\ \quad\quad\quad |\quad\quad | \\ C_2H_5O.C \quad C-NH \\ \quad\quad\quad \|\quad\quad \| \qquad \geqslant C.Cl \\ \quad\quad\; N-C-N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} N = C.OH \\ |\quad\quad | \\ HO.C \quad C-NH \\ \|\quad\quad \| \qquad \geqslant CH \\ N-C-N \end{array} = \begin{array}{l} NH-CO \\ |\quad\quad | \\ CO \quad C-NH \\ |\quad\quad \| \qquad \geqslant CH. \\ NH-C-N \end{array}$$

2-6-диоксэтил-8-хлорпуринъ — ксантинъ (таутомерная форма) — ксантинъ

Если нагрѣвать 2-6-диоксэтил-8-хлорпуринъ съ соляной кислотой, то происходитъ только омыленіе оксэтильныхъ группъ и тогда получается (при одновременномъ перифразѣ таутомерной формулы):

$$\begin{array}{l} HN-CO \\ |\quad\quad | \\ CO \quad C-NH \\ |\quad\quad \| \qquad \geqslant C.Cl, \\ HN-C-N \end{array}$$

2-6-диокси-8-хлорпуринъ

который при метилированіи обмѣниваетъ 3 H-атома на метильныя группы, вслѣдствіе чего получается *хлоркаффеинъ*. Послѣдній очень легко можетъ быть переведенъ въ каффеинъ, водородомъ *in statu nascendi*; такимъ образомъ, эта реакція даетъ возможность готовить каффеинъ изъ мочевой кислоты.

Еще легче этотъ синтезъ производится слѣдующимъ образомъ. Э. Фишеръ нашелъ, что съ помощью очень своеобразнаго метода метилированія, именно, взбалтываніемъ мочевой кислоты въ водномъ растворѣ съ іодистымъ метиломъ, четыре атома водорода ея легко могутъ быть замѣщены метилами: образуется тетраметилмочевая кислота. При дѣйствіи на нее $POCl_3$ по уравненію:

$$3C_5N_4O_3(CH_3)_4+POCl_3=3C_5N_4O_2Cl(CH_3)_3+PO(OCH_3)_3$$

образуется хлоркаффеинъ, изъ котораго, какъ и выше, легко можно получить каффеинъ.

Электровозстановленіе производныхъ пурина.

Каффеинъ, ксантинъ, мочевая кислота и другія подобныя тѣла очень трудно возстановляются обыкновенными методами; при возстановленіи же электрическимъ токомъ, какъ нашелъ Тафель, гладко присоединяютъ водородъ. Для этого растворяютъ ихъ въ сѣрной кислотѣ 50—75% (концентрація мѣняется въ зависимости отъ вещества) и наливаютъ растворъ въ пористый стаканъ, въ которомъ помѣщается свинцовый катодъ. Стаканъ ставятъ въ сѣрную кислоту 20—60%, въ которую опускаютъ анодъ. Водородъ, выдѣляющійся на катодѣ, легко возстановляетъ названныя соединенія.

Ксантинъ и его гомологи требуютъ четыре пая водорода и переходятъ въ дезоксисоединенія:

$$\underset{\text{каффеинъ}}{C_8H_{10}O_2N_4}+4H=\underset{\text{дезоксикаффеинъ}}{C_8H_{12}ON_4}+H_2O\,;$$

послѣднія оказываются болѣе сильными основаніями, нежели исходныя тѣла, имѣющія лишь слабыя основныя свойства.

Замѣчателенъ продуктъ возстановленія мочевой кислоты, которая требуетъ шесть паевъ водорода и переходитъ въ *пуронъ*

$$C_5H_4O_3N_4+6H=C_5H_8O_3N_4+H_2O.$$

Кислородъ, находящійся въ положеніи 6, замѣщается водородомъ, и одновременно къ двойной связи присоединяются два атома водорода:

```
        6
1  NH—CO                      NH — CH2
          7                             1
2  CO 5 C.NH \ 8        —>    CO   CH . NH \
              >CO                           >CO.
3  NH—C.NH  /                 NH—CH . NH  /
      4 9
мочевая кислота                  пуронъ
```

Правильность такого структурнаго представленія вытекаетъ изъ того, что пуронъ при нагрѣваніи съ баритовой водой отдаетъ $2CO_2$, слѣдовательно, долженъ еще содержать двѣ группы мочевины, чего не могло бы быть, если бы возстановлялись карбонильныя группы 2 или 8. У ксантина и его гомологовъ также можно доказать, что карбонильная группа 6 превращается при этомъ способѣ возстановленія въ CH_2. Пуронъ имѣетъ какъ щелочныя, такъ и кислотныя свойства, и устойчивъ по отношенію къ окислителямъ.

Выходы при этомъ возстановленіи, несмотря повидимо одинаковыя условія, вначалѣ были крайне измѣнчивыми; однако, Тафелю удалось отыскать причины этого явленія и, такимъ образомъ, вполнѣ овладѣть этимъ процессомъ.

Онъ закрывалъ пористый стаканъ пробкой, въ которую герметически вставлялся катодъ и кромѣ того газоотводная трубка. Въ одну и ту же гальваническую цѣпь включался еще другой точно такъ же устроенный аппаратъ, въ который наливалась только сѣрная кислота, но не было пуриноваго тѣла. Время отъ времени въ обоихъ аппаратахъ въ теченіе одной минуты собирался водородъ. Разность въ количествѣ газа является непосредственнымъ мѣриломъ хода возстановленія въ минуту, такъ какъ она показываетъ, сколько водорода потребляется въ процессѣ возстановленія.

Если эти отношенія выразить графически, откладывая по абсциссамъ время, въ теченіе котораго собирался водородъ, а по ординатамъ количество выдѣлившагося водорода, то получимъ фигуру 73. При нормальномъ ходѣ процесса возстановленія количество водорода, расходуемаго въ единицу времени на возстановленіе, должно уменьшаться въ той же самой мѣрѣ, какъ и количество остающагося еще не возстановленнаго пуриноваго производнаго.

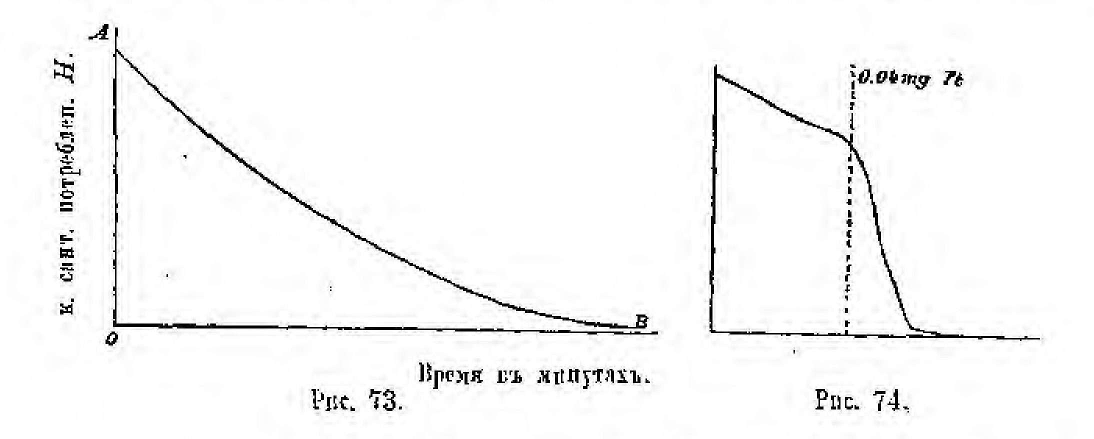


Рис. 73. Рис. 74.

Оказалось, что отъ прибавленія незначительнаго количества раствора платины, мѣди, и нѣкоторыхъ другихъ солей, количество водорода, идущаго на возстановленіе, сразу падаетъ до нуля, такъ что кривая получаетъ слѣдующій видъ (прибавлено 0,04 mg. Pt на 100 кв. сантим. поверхности катода): рис. 74.

Отсюда видно, что ничтожное загрязненіе свинца (катода) нѣкоторыми другими металлами можетъ почти совершенно прекратить возстановленіе электрическимъ токомъ.

Это интересное явленіе объясняется такъ: когда электрическій токъ проходитъ черезъ разбавленную сѣрную кислоту, то выдѣленіе водорода происходитъ только при опредѣленной разности потенціаловъ (напряженіе у борновъ). При платинированныхъ платиновыхъ электродахъ это выдѣленіе водорода требуетъ наименьшей разности потенціаловъ сравнительно съ другими металлами и она оказывается приблизительно равной той величинѣ, которую можно теоретически ожидать для электродвижущей силы обратимаго элемента, состоящаго изъ водорода, кислорода и сѣрной кислоты.

При употребленіи, въ качествѣ матеріала для катодовъ, другихъ металловъ, а не платины, для того чтобы достигнуть выдѣленія водорода, требуется большее напряженіе (у борновъ). Разность напряженій при платиновыхъ катодахъ и какихъ-либо иныхъ носитъ названіе „избыточнаго напряженія". Это избыточное напряженіе для свинца особенно велико; но какъ только на немъ осѣдаетъ ничтожное количество платины, это избыточное напряженіе исчезаетъ, а вмѣстѣ съ нимъ уничтожается и способность выдѣляющагося водорода возстановлять производныя пурина. Послѣднее обстоятельство имѣетъ болѣе

глубокую причину. Благодаря разности потенціаловъ регулируется та энергія, съ которой могутъ реагировать разряжающіеся іоны, потому что давленіе, подъ которымъ іонъ покидаетъ растворъ, зависитъ только отъ разности потенціаловъ. Измѣняя послѣднюю, можно, какъ выражается Нернстъ, измѣнять давленіе въ предѣлахъ отъ очень малыхъ долей атмосферы до милліоновъ атмосферъ. Благодаря этому при помощи катодовъ, на которыхъ появляется избыточное напряженіе, можно производить возстановленіе такихъ веществъ, которыя никакимъ инымъ способомъ не возстановляются.

ВТОРАЯ ЧАСТЬ.

Ароматическія соединенія.

СОЕДИНЕНІЯ СЪ ЗАМКНУТОЙ ЦѢПЬЮ АТОМОВЪ.

ВВЕДЕНІЕ.

259. Въ первой части были разсмотрѣны исключительно соединенія съ открытой и лишь въ единичныхъ случаяхъ съ замкнутой цѣпью углеродныхъ атомовъ. Изъ числа послѣднихъ были приведены, напримѣръ, лактоны, ангидриды двухосновныхъ кислотъ и представители группы мочевой кислоты. Эти соединенія, у которыхъ замкнутая цѣпь легко разрывается, по способу образованія и по ихъ свойствамъ, такъ близко стоятъ къ соединеніямъ съ открытой цѣпью атомовъ, что разсматривать ихъ оказалось удобнѣе всего въ связи съ жирными соединеніями.

Но существуетъ большое число веществъ, у которыхъ замкнутая цѣпь атомовъ въ высшей степени устойчива по отношенію къ самымъ разнообразнымъ химическимъ воздѣйствіямъ, и свойства которыхъ во многомъ существенно отличаются отъ свойствъ жирныхъ веществъ.

Среди нихъ бензолъ и его производныя занимаютъ первое мѣсто. Въ бензолѣ мы имѣемъ, какъ будетъ позднѣе обстоятельно доказано, замкнутую цѣпь изъ шести атомовъ углерода. Вмѣстѣ съ своими производными онъ образуетъ группу *ароматическихъ соединеній*. Присоединяя водородъ, бензолъ переходитъ въ *гексаметиленъ*, C_6H_{12}, который является тѣломъ также съ замкнутой цѣпью изъ 6 атомовъ углерода, но по своимъ свойствамъ гораздо ближе стоитъ къ жирнымъ веществамъ. Къ нему примыкаютъ тѣла C_nH_{2n} съ замкнутой цѣпью изъ четырехъ или пяти атомовъ углерода, обладающія аналогичными свойствами.

Во всѣхъ этихъ тѣлахъ имѣется замкнутая цѣпь, циклъ, *кольцо*, образуемое только атомами *одного и того же* элемента, именно, углерода.

Но извѣстны циклы, въ которыхъ входятъ два или болѣе различныхъ элементовъ, такъ, напримѣръ, *пиридинъ*, C_5H_5N, и его про-

изводныя, которыя имѣютъ циклъ изъ пяти атомовъ углерода и одного атома азота; въ *фурфуранѣ*, C_4H_4O, мы имѣемъ кольцо изъ 4 атомовъ C и одного атома O; въ *пирролѣ*, C_4H_5N, кольцо составлено изъ четырехъ атомовъ C и одного атома N; въ *тіофенѣ*, C_4H_4S, мы встрѣчаемъ на ряду съ четырьмя атомами C атомъ сѣры; въ *пиразолѣ*, $C_3H_4N_2$, имѣемъ циклъ изъ трехъ атомовъ углерода и двухъ атомовъ азота, и такимъ образомъ существуетъ еще много другихъ комбинацій.

Кромѣ того извѣстны соединенія съ такъ называемыми *конденсированными циклами*, т.-е., соединенія съ двумя замкнутыми цѣпями, у которыхъ отдѣльныя звенья оказываются общими. Типомъ такихъ соединеній является *нафталинъ*, $C_{10}H_8$, въ которомъ спаяны два бензольныхъ кольца. Два разнородныхъ кольца также могутъ имѣть общіе атомы; такъ, напримѣръ, въ *хинолинѣ*, C_9H_7N, связаны кольца бензола и пиридина. Такъ какъ у всѣхъ названныхъ соединеній опять-таки извѣстны многочисленныя производныя, то легко понять, что эта часть органической химіи обнимаетъ гораздо бо́льшую область, чѣмъ жирный рядъ.

Однако разсмотрѣніе этихъ производныхъ существенно облегчается предыдущимъ изложеніемъ, такъ какъ здѣсь мы опять встрѣчаемъ всѣ характерныя функціи отдѣльныхъ группъ, спиртовъ, альдегидовъ, кислотъ и т. д., свойства которыхъ обстоятельно уже разобраны въ жирномъ ряду.

Предварительно мы сдѣлаемъ обзоръ тѣхъ цикловъ, которые состоятъ изъ трехъ, четырехъ и пяти атомовъ углерода, а затѣмъ перейдемъ къ важнѣйшему представителю соединеній съ замкнутой цѣпью—бензолу и его производнымъ.

Три-, тетра- и пентаметиленовыя соединенія.

I. Триметиленовыя соединенія.

260. Триметиленъ образуется при дѣйствіи натрія на бромистый триметиленъ, $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$. Это есть газъ, который сжижается при 5—6 атмосферахъ давленія и не тождественъ съ пропиленомъ $CH_2{=}CH.CH_3$, такъ какъ лишь медленно присоединяетъ бромъ на солнечномъ свѣту и при этомъ снова даетъ бромистый триметиленъ. На основаніи такого отношенія и на основаніи синтеза вытекаетъ его формула:

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH_2 \end{array}$$

II. Тетраметиленовыя соединенія.

261. *Тетраметиленъ*, какъ таковой, неизвѣстенъ. Производныя его могутъ быть получены, если дѣйствовать бромистымъ триметиленомъ на Na-малоновый эфиръ; такимъ образомъ, получается эфиръ тетраметилендикарбоновой кислоты:

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\,Br \end{array} + Na_2C.(CO_2C_2H_5)_2 = H_2C\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup\ \diagdown \\ \\ \diagdown\ \diagup \\ CH_2 \end{array}C.(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr.$$

III. Пентаметиленовыя соединенія.

262. При сухой перегонкѣ *Ca*-соли адипиновой кислоты получено кетонное производное пентаметилена:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CO.O \\ | \\ CH_2.CH_2.CO.O \end{matrix}\!\!>\!Ca = CaCO_3 + \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Ca-соль адипинов. к. — кетопентаметиленъ или циклопентанонъ.

Структура этого соединенія опредѣляется окисленіемъ, при которомъ образуется глутаровая кислота:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO \longrightarrow \begin{matrix} CH_2.CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}.$$

Пентаметиленъ можетъ быть полученъ изъ циклопентанона возстановленіемъ, при чемъ карбонилъ сначала, поглощая водородъ, переходитъ въ группу *CHOH*. При обработкѣ *HJ* гидроксилъ сперва замѣщается іодомъ, а іодъ въ концѣ-концовъ—водородомъ:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHJ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2.$$

Циклопентанъ—безцвѣтная жидкость съ т. кип. 50°.

Насыщенные циклическіе углеводороды, съ одной стороны, кипятъ при болѣе высокой температурѣ и имѣютъ болѣе высокій уд. вѣсъ, нежели ненасыщенныя соединенія, съ которыми они изомерны, съ другой стороны, нежели насыщенныя соединенія, которыя содержатъ на два атома водорода больше.

Циклопентадіенъ. При переработкѣ сырого бензола получаютъ первый погонъ, изъ котораго можно выдѣлить углеводородъ съ указаннымъ названіемъ C_5H_6. Онъ кипитъ при 41° и легко полимеризуется въ $C_{10}H_{12}$, дициклопентадіенъ. Структура тѣла C_5H_6 должна выражаться формулой

$$\begin{matrix} CH-CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ CH_2 \end{matrix},$$

потому что оно присоединяетъ 4 атома галоида; но такъ какъ оно отличается отъ насыщеннаго углеводорода C_5H_{12} на 6 атомовъ водорода, то фактъ присоединенія 4 однозначныхъ атомовъ, а не 6, нужно объяснить образованіемъ цикла въ молекулѣ.

Тиле нашелъ, что водородъ группы CH_2 легко замѣщается; онъ приписываетъ это обстоятельство сосѣдству двухъ двойныхъ связей. Съ кетонами, напримѣръ, этотъ углеводородъ подъ вліяніемъ щелочей образуетъ весьма замѣчательные продукты конденсаціи:

$$C_5H_6 + (CH_3)_2CO = \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O;$$

образующіеся такимъ путемъ углеводороды окрашены въ интенсивно красный цвѣтъ, между тѣмъ какъ почти всѣ остальные углеводороды, по крайней мѣрѣ въ тонкихъ слояхъ, безцвѣтны.

Поэтому Тиле назвалъ основное вещество

$$\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>\!C=CH_2$$

указанныхъ продуктовъ конденсаціи *фульвеномъ*. Онъ имѣетъ формулу C_6H_6, и, слѣдовательно, является изомеромъ бензола.

По теоріи напряженія Байера (129), единицы сродства должны отклоняться изъ своего естественнаго направленія при образованіи три- и тетраметиленовыхъ цикловъ, такъ какъ только въ случаѣ цѣпи изъ 5 атомовъ углерода конечныя единицы сродства такъ близко лежатъ другъ къ другу, что замыканіе цикла возможно безъ замѣтнаго измѣненія первоначальнаго ихъ положенія. Отсюда слѣдуетъ, что пентаметиленовый циклъ долженъ быть въ высшей степени устойчивымъ; напротивъ того, единицы сродства тетра- и еще больше триметиленоваго кольца должны стремиться принять свое прежнее положеніе и, слѣдовательно, способствовать расщепленію кольца. Эти заключенія вполнѣ подтверждаются опытомъ. Выше было уже указано, что триметиленъ можетъ присоединять бромъ, разрывая кольцо. Однако присоединеніе брома и въ этомъ случаѣ происходитъ не такъ легко, какъ при наличности двойной связи, напримѣръ, у пропилена. Въ самомъ дѣлѣ, при двойной связи единицы сродства еще болѣе выведены изъ своего направленія, нежели въ триметиленовомъ циклѣ. Триметиленъ присоединяетъ также другіе реагенты, напримѣръ, іодистый водородъ. Напротивъ того, пентаметиленъ не присоединяетъ брома и столь же устойчивъ по отношенію къ азотной и сѣрной кислотамъ, какъ и насыщенные углеводороды; такимъ образомъ, у него не обнаруживается стремленія къ расщепленію кольца.

Подобно тому, какъ при сухой перегонкѣ адипиновокислаго кальція получается кетопентаметиленъ, изъ *Ca*-солей высшихъ гомологовъ въ ряду насыщенныхъ двухосновныхъ жирныхъ ω-ω-кислотъ образуются аналогичныя полиметиленовыя соединенія, напримѣръ, изъ *Ca*-соли пимелиновой кислоты $C_7H_{10}O_4Ca$—кетогексаметиленъ; изъ *Ca*-соли пробковой кислоты, $C_8H_{12}O_4Ca$—кетогептаметиленъ или субѳронъ и т. д. Вполнѣ согласуется съ теоріей Байера и то, что въ противоположность пятичленнымъ цикламъ, которые указаннымъ методомъ получаются почти количественно, выходъ высшихъ гомологовъ быстро понижается съ увеличеніемъ числа *C*-атомовъ, 6-, 7- и выше-членныя кольца являются, слѣдовательно, неустойчивыми. Это обнаруживается и въ томъ, что производныя гексаметилена и ароматическіе углероды нагрѣваніемъ съ іодистоводородной кислотой превращается въ производныя пентаметилена.

О производныхъ гексаметилена см. 270.

Структурная формула бензола.

263. Среди растительныхъ продуктовъ встрѣчаются нѣкоторыя вещества, отличающіяся пріятнымъ запахомъ, какъ, напримѣръ, масло горькихъ миндалей, тминное масло, бензойная смола, ваниль. Изслѣдованіе ихъ показало, что они состоятъ по существу изъ соединеній до извѣстной степени аналогичнаго характера; отъ жирныхъ соединеній они отличаются гораздо болѣе высокимъ процентнымъ содержаніемъ углерода сравнительно съ другими элементами. Изъ тминнаго масла добывается *цимолъ*, $C_{10}H_{14}$, изъ толуанскаго бальзама—*толуолъ*, C_7H_8, изъ бензойной смолы—*бензойная кислота*, $C_7H_6O_2$, и т. д. Насыщенныя соединенія съ тѣмъ же самымъ числомъ атомовъ углерода имѣютъ формулы $C_{10}H_{22}$, C_7H_{16}, $C_7H_{14}O_2$.

Прежде чѣмъ пріобрѣли болѣе основательное понятіе объ особенности приведенныхъ, такъ называемыхъ *ароматическихъ*, веществъ,

ихъ соединяли по внѣшнимъ признакамъ въ группы, подобно тому, какъ въ свое время причисляли къ одному классу тѣлъ обыкновенное коровье масло и „сурьмяное масло" ($SbCl_3$) только благодаря сходству ихъ консистенціи, и какъ еще теперь сваливаютъ въ одну кучу вещества недостаточно выясненной структуры, при сходствѣ нѣкоторыхъ свойствъ, напримѣръ, дубильныя вещества, растительные алкалоиды, растительные пигменты.

Ближайшее изслѣдованіе ароматическихъ соединеній показало, что въ этомъ случаѣ первоначальная, повидимому, произвольная группировка, по внѣшнему сходству, имѣетъ основаніе въ томъ, что всѣ эти вещества нужно разсматривать, какъ производныя одного и того же углеводорода C_6H_6, *бензола*; равно какъ и всѣ жирныя вещества можно считать за производныя метана, CH_4. При окисленіи, напримѣръ, толуола образуется бензойная кислота, кальціевая соль которой при перегонкѣ съ известью даетъ бензолъ; при окисленіи цимола получается двухосновная терефталевая кислота, $C_8H_6O_4$, которая точно такимъ же путемъ даетъ опять бензолъ и т. д.

Послѣ того, какъ Кекуле установилъ этотъ фактъ, на первый планъ выступилъ вопросъ о структурѣ бензола, основнаго тѣла во всѣхъ ароматическихъ соединеніяхъ.—При сравненіи бензольной формулы C_6H_6 съ углеводородомъ съ 6 атомами C въ парафиновомъ ряду, гексаномъ, C_6H_{14}, прежде всего бросается въ глаза незначительное содержаніе водорода; бензолъ содержитъ на 8 атомовъ водорода меньше. Отсюда прежде всего можетъ явиться предположеніе, что въ бензолѣ, какъ и въ другихъ соединеніяхъ, бѣдныхъ водородомъ, напримѣръ, C_6H_{12} гексиленѣ, C_6H_{10} гексинѣ и т. д. имѣются многократныя связи углеродовъ. Однако свойства бензола сразу противорѣчатъ такому допущенію. Дѣло въ томъ, что тѣла съ многократной связью углеродовъ очень легко присоединяютъ галоидъ, легко доступны окисленію и легко реагируютъ съ хамелеономъ и содой, реактивомъ, предложеннымъ Байеромъ, на двойную связь (**128**). Всѣ эти свойства отсутствуютъ у бензола. Хотя онъ присоединяетъ галоидъ, но весьма медленно, между тѣмъ какъ тѣла съ многократной связью дѣлаютъ это моментально; онъ крайне устойчивъ по отношенію къ окислителямъ и не реагируетъ съ хамелеономъ и содой. Отсюда слѣдуетъ заключить, что въ бензолѣ не встрѣчается многократной связи углеродовъ, поэтому связь углеродныхъ атомовъ въ этомъ тѣлѣ должна быть совершенно особаго рода.

Къ тому же самому результату приходятъ совершенно инымъ путемъ. Байеръ изучалъ соединенія, между прочимъ двухосновныя кислоты, которыя можно произвести отъ гексаметилена (циклогексана)

$$H_2C\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}CH_2$$

путемъ замѣщенія водорода на карбоксилъ. Если отъ этихъ производныхъ гексаметилена отнять два или четыре атома водорода, то полу-

чаются соединенія, которыя обладають вполнѣ характеромъ тѣлъ съ многократными связями. Если отнять шесть атомовъ водорода, то можно было бы ожидать тѣло съ еще болѣе ненасыщеннымъ характеромъ; *однако, вмѣсто того образуется производное бензола*, у котораго нѣтъ никакихъ свойствъ, характерныхъ для двойной связи. *При удаленіи третьей пары водородовъ, сразу появляются совершенно иныя свойства, нежели при выдѣленіи первой и второй пары.*

Для выясненія этого совершенно особеннаго рода связи углеродныхъ атомовъ прежде всего необходимо знать, какъ распредѣлены 6 водородовъ между 6 углеродными атомами. Для этого достаточно знать два факта. *Во-первыхъ, не существуетъ изомеровъ для однозамѣщенныхъ производныхъ бензола, во-вторыхъ, двухзамѣщенныя производныя могутъ являться въ трехъ изомерныхъ формахъ.* Извѣстенъ, напримѣръ, только одинъ монобромбензолъ, C_6H_5Br; напротивъ того, есть три дибромбензола, которые различаются обозначеніями орто-, мета- и пара- (*o*-, *m*-, *p*-).

Изъ перваго факта вытекаетъ *равноцѣнность шести атомовъ водорода*. Это значитъ, что какой бы изъ шести атомовъ водорода въ бензолѣ ни замѣщался, получается лишь одинъ и тотъ же однозамѣщенный продуктъ.

Для бензола можно представить три формулы, въ которыхъ водородные атомы равноцѣнны:

$$\text{I. } C_4(CH_3)_2 \qquad \text{II. } C_3(CH_2)_3 \qquad \text{III. } (CH)_6.$$

Теперь разсмотримъ, съ какой изъ этихъ формулъ можно согласовать *второй* изъ вышеуказанныхъ фактовъ.

Двухзамѣщенный продуктъ по I формулѣ можетъ быть такимъ:

$$C_4\begin{cases}CH_2X\\CH_2X\end{cases} \text{ или } C_4\begin{cases}CHX_2\\CH_3\end{cases}.$$

Большее число изомеровъ здѣсь невозможно. Значитъ, такъ какъ эта формула вмѣсто трехъ изомеровъ, которые всегда наблюдаются, позволяетъ представить только два, то ее приходится отвергнуть.

По II формулѣ были бы возможны:

$$\overset{a}{C_3\begin{cases}CHX\\CHX\\CH_2\end{cases}} \qquad \overset{b}{C_3\begin{cases}CHX\\CH_2\\CHX\end{cases}} \qquad \overset{c}{C_3\begin{cases}CX_2\\CH_2\\CH_2\end{cases}} \qquad \overset{d}{C_3\begin{cases}CH_2\\CX_2\\CH_2\end{cases}};$$

такимъ образомъ, оказывается 4 изомера. Между тѣмъ, если принять во вниманіе, что водородные атомы тождественны, и что они могутъ быть таковыми только тогда, когда и группы CH_2 въ молекулѣ бензола связаны совершенно одинаково, то понятно $a=b$ и $c=d$, другими словами, что число возможныхъ изомеровъ опять ограничивается двумя; значитъ, приходится отвергнуть и эту формулу, такъ какъ она не согласна съ существованіемъ трехъ изомеровъ для двухзамѣщенныхъ продуктовъ. И такъ, остается только одна формула III, въ которой

каждый атомъ углерода связанъ лишь *съ однимъ водородомъ*. Такимъ образомъ, вопросъ о строеніи бензола сводится къ тому, чтобы построить формулу для соединенія C_6H_6, въ которомъ атомы углерода имѣютъ при себѣ по одному атому водорода, и эта формула должна удовлетворить такимъ требованіямъ: 1) чтобы всѣ атомы водорода были равноцѣнны; 2) чтобы могло быть три изомера для двухзамѣщенныхъ; 3) чтобы въ ней не было двойныхъ или многократныхъ связей. Не трудно видѣть, что открытая цѣпь углеродныхъ атомовъ не можетъ удовлетворять поставленнымъ требованіямъ, потому что въ ней имѣлись бы всегда конечныя и среднія группы CH—, откуда необходимымъ образомъ вытекала бы неравноцѣнность атомовъ водорода. Только съ допущеніемъ *замкнутой цѣпи изъ шести атомовъ углерода*

CH (1), CH (2), CH (3), CH (4), CH (5), CH (6) — шестичленное кольцо

возможно осуществить равноцѣнность шести атомовъ водорода. Такого рода расположеніе группъ CH— одновременно удовлетворяетъ и второму требованію; такъ какъ не трудно понять, что соединенія $C_6H_4X_2$ 1,2 = 1,6; 1,3 = 1,5 и 1,4 выражаютъ три изомера двухзамѣщенныхъ производныхъ:

1,2: CX (1), CX (2), CH (3), CH (4), HC (5), HC (6) = 1,6: CX (1), CH (2), CH (3), CH (4), HC (5), XC (6);

1,3: CX (1), CH (2), CX (3), CH (4), HC (5), HC (6) = 1,5: CX (1), CH (2), CH (3), CH (4), XC (5), HC (6);

1,4: CX, CH, CH, CX, HC, HC

Въ этой шестичленной циклической формулѣ три единицы значности каждаго углероднаго атома расходуются на два сосѣднихъ атома C и на одинъ атомъ водорода. Относительно четвертой единицы сродства каждаго атома углерода Армстронгъ и Байеръ высказали гипотезу, которая въ настоящее время считается наиболѣе вѣроятной; они допускаютъ, что четвертая единица значности каждаго атома C направлена въ средину бензольнаго кольца, и что эти единицы сродства поддерживаютъ другъ друга въ равновѣсіи и своимъ взаимнымъ при-

тяженіемъ обусловливаютъ устойчивость замкнутой цѣпи. Такимъ образомъ, получается *центрическая формула бензола:*

Такой родъ связи неизвѣстенъ въ жирномъ ряду; этимъ можно объяснить себѣ тѣ особенности, которыя обнаруживаютъ ароматическія вещества въ противоположность жирнымъ. Слѣдовательно, центрическая бензольная формула можетъ объяснить не только изомерныя отношенія производныхъ бензола, но и въ то же время дастъ представленіе о ихъ особенномъ, „ароматическомъ" характерѣ.

Хотя эта формула во многомъ объясняетъ свойства ароматическихъ соединеній, но на ней нельзя вполнѣ успокоиться, какъ и на многочисленныхъ другихъ формулахъ бензола, которыя были предложены. Дѣло въ томъ, что если для центрической формулы конструировать расположеніе углеродныхъ атомовъ въ пространствѣ, то приходимъ къ фиг. 75, которая наглядно представляетъ плотное сцѣпленіе углеродныхъ атомовъ и тѣмъ самымъ прочность бензольнаго цикла. Однако, противъ этой пространственной формулы должно говорить именно плотное сцѣпленіе С-атомовъ, потому что, при этомъ возможно замѣщеніе атомовъ Н въ мета- и въ пара-положеніи точно такъ же, какъ и въ положеніи орто-, *однимъ* двузначнымъ элементомъ или *одной* двузначной группой, чего здѣсь никогда не наблюдалось. Относительно того, что по этой формулѣ бензольныя производныя съ двумя неодинаковыми замѣщающими группами могли бы существовать въ двухъ конфигураціяхъ, точно также до сихъ поръ объясненія не было найдено. Весьма невѣроятно также, что на основаніи этой формулы конструируются пространственныя формулы для нафталина и другихъ конденсированныхъ углеводородовъ.

Рис. 75. Пространственное изображеніе бензольной формулы *Байера*.

Рис. 76. Бензольная формула *Кекуле*.

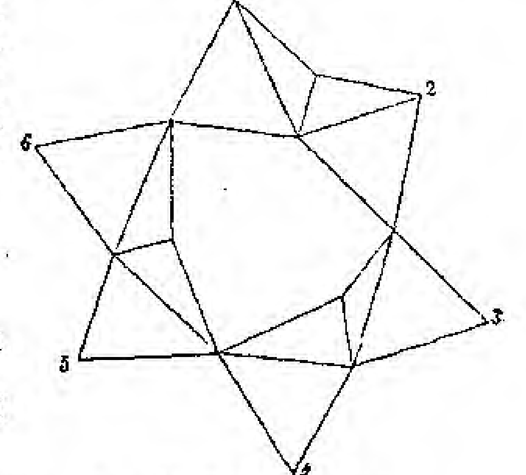


Рис. 77. Пространственное изображеніе.

Чего нибудь подобнаго нельзя возразить противъ первоначальной формулы Кекуле (рис. 76), въ пространственномъ видѣ представленной на рис. 77. Въ теченіе цѣлаго ряда лѣтъ она признавалась правильной и не была бы оставлена, если бы противъ нея не были приведены два важныхъ соображенія: во-первыхъ, то, что въ этой формулѣ два орто-положенія (1:2 и 1:6) неодина-

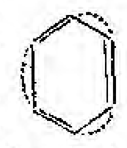
ковы, потому что C-атомы въ одномъ случаѣ связаны одинарной связью, въ другомъ—двойной; во-вторыхъ, то, что формула заключаетъ въ себѣ три двойныхъ связи, между тѣмъ какъ у бензола совершенно отсутствуетъ характеръ ненасыщеннаго соединенія. Были попытки ослабить эти аргументы слѣдующимъ образомъ: первый аргументъ — допущеніе очень легкаго перемѣщенія двойныхъ связей въ кольцѣ; второй — новое пониманіе двойной связи. Тиль изслѣдовалъ вещества съ двумя сосѣдними двойными связями (134) и нашелъ, что такая система имѣетъ характерную особенность: присоединяя два одновначныхъ атома, она переходитъ въ другую также съ двойной связью, лежащей посрединѣ:

$$-CH=CH-CH=CH-+2X=-CHX-CH=CH-CHX-.$$

Для объясненія этого Тиль допускаетъ, что при двойной связи используется не все сродство сполна, а только часть, другая же часть *остаточное сродство*, при атомахъ 1 и 4, остается свободной; напротивъ того, при атомахъ 2 и 3 оно насыщается, какъ указано въ прилагаемой схемѣ:

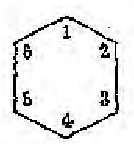
$$\overset{1}{C}-\overset{2}{C}-\overset{3}{C}-\overset{4}{C},$$

гдѣ пунктирныя линіи указываютъ „парціальныя валентности". Слѣдовательно, между атомами 2 и 3 существуетъ собственно двойная связь, однако она недѣятельна, потому что присоединеніе происходитъ только при 1 и 4. Въ приложеніи этой гипотезы къ формулѣ Кекуле оказывается, что въ такомъ случаѣ въ ней являются три недѣятельныя двойныя связи и никакихъ свободныхъ парціальныхъ валентностей (рис. 78); эти предположенія объясняли бы отношеніе бензола, отличая его въ то же время отъ другихъ ненасыщенныхъ соединеній.


Рис. 78. Формула *Тиля*.

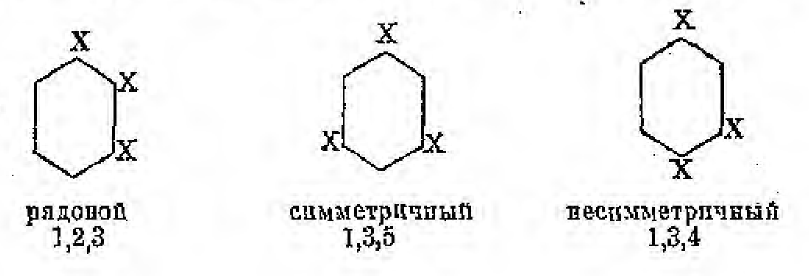
Номенклатура и изомерія бензольныхъ производныхъ.

264. Изомерные двухзамѣщенные продукты различаютъ, какъ орто-, мета- и пара-соединенія или же указываютъ цифрами положенія замѣщающихъ группъ и элементовъ:



Положеніе 1,2=1,6 означаетъ *орто-*, 1,3=1,5—*мета-* и 1,4—*пара-* (*o-*, *m-* и *p-*).

Число изомеровъ не измѣняется отъ того, одинаковы ли или неодинаковы два замѣщающихъ элемента. Но въ случаѣ трехзамѣщенныхъ нужно различать, одинаковы или неодинаковы замѣщающіе элементы или группы. Въ первомъ случаѣ оказывается три изомера:



Если одинъ изъ замѣщающихъ элементовъ отличается отъ двухъ другихъ, то число изомеровъ оказывается больше, потому что при рядовомъ расположеніи возможны два изомера; ($X, Y, X = 1,2,3$) изомеренъ съ ($X, X, Y = 1,2,3$); а также при асимметрическомъ положеніи являются изомеры, смотря по тому, стоитъ ли несходная группа въ положеніи 1, 3 или 4. Нетрудно вывести число возможныхъ изомеровъ въ случаѣ различія всѣхъ трехъ замѣщающихъ элементовъ или группъ. Въ случаѣ четырехъ одинаковыхъ замѣщающихъ группъ изомеровъ бываетъ столько же, сколько и при двухъ (т.-е. три), потому что два остающихся водорода находятся въ такомъ случаѣ въ положеніи орто-, мета- и пара. Читателю предоставляется самому опредѣлить число изомеровъ, возможныхъ еще въ другихъ случаяхъ.

Если съ бензольнымъ остаткомъ связанъ какой нибудь алкилъ или какой-либо другой остатокъ, напримѣръ, въ $C_6H_5.CH_3$ или $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$ и т. д., то въ такомъ случаѣ говорятъ *о боковыхъ цѣпяхъ*, а бензольный остатокъ называется *ядромъ*. Если въ ядрѣ уже находится какая-нибудь замѣщающая группа, то при дальнѣйшемъ замѣщеніи необходимо опредѣлить положеніе вновь вступающей группы относительно ранѣе присутствовавшей, что, обыкновенно, называютъ кратко *опредѣленіемъ положенія*. Какъ это производится, объ этомъ позже придется говорить обстоятельно (**351—355**).

Характерныя свойства ароматическихъ соединеній; синтезы изъ жирныхъ веществъ.

265. Насыщенные углеводороды жирнаго ряда не реагируютъ съ концентрированной азотной и сѣрной кислотами, и очень трудно измѣняются подъ вліяніемъ окислителей; ихъ галоидныя производныя характеризуются большой способностью къ реакціямъ. Во всѣхъ указанныхъ отношеніяхъ ароматическіе углеводороды отличаются отъ жирныхъ.

1. Концентрированная азотная кислота легко дѣйствуетъ съ образованіемъ *нитросоединеній*:

$$C_6H_5.\boxed{H + HO}NO_2 = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

нитробензолъ

Этотъ продуктъ реакціи характеризуется, какъ нитропроизводное,
(**74**) тѣмъ, что онъ можетъ возстановляться въ амидное соединеніе.

2. При дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты ароматическія вещества даютъ *сульфокислоты*:

$$C_6H_5.\boxed{H + HO}SO_3H = C_6H_5.SO_3H + H_2O.$$

бензолсульфокислота

Сѣра сульфо-группы связана съ однимъ углеродомъ бензольнаго ядра, потому что бензолсульфокислота образуется также окисленіемъ тіофенола, $C_6H_5.SH$:

$$C_6H_5.SH \longrightarrow C_6H_5.SO_3H.$$

3. Ароматическіе углеводороды съ боковыми цѣпями легко окисляются въ кислоты, при чемъ, обыкновенно, вся боковая цѣпь окисленіемъ удаляется, за исключеніемъ связаннаго непосредственно съ ядромъ *C*-атома, *который превращается въ карбоксилъ*.

4. Въ хлор- и бромбензолѣ галоиды связаны такъ прочно съ *фениломъ* (такъ называется група C_6H_5), что эти соединенія почти неспособны къ обмѣннымъ разложеніямъ (съ алкоголятами, солями и т.д.).

266. Извѣстны различные синтезы ароматическихъ соединеній изъ жирныхъ; нѣкоторые изъ нихъ протекаютъ очень гладко. Приведемъ нѣсколько примѣровъ:

1. При пропусканіи паровъ летучихъ веществъ жирнаго ряда черезъ накаленныя до красна трубки образуются, на ряду съ другими соединеніями, также ароматическія. Въ особенности, ацетиленъ при указанныхъ условіяхъ превращается въ бензолъ.

2. Ацетонъ при дѣйствіи сѣрной кислоты переходитъ въ *мезитиленъ* (триметилбензолъ 1, 3, 5):

$$3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12}.$$

Другіе кетоны также могутъ конденсироваться аналогичнымъ образомъ въ ароматическіе углеводороды.

3. Альдегидъ ацетоуксусной кислоты $CH_3.CO.CH_2.\overset{H}{CO}$, при выдѣленіи въ свободномъ видѣ изъ его *Na*-производнаго, сейчасъ же превращается въ 1, 3, 5 триацетилбензолъ:

$$C_6H_3\begin{cases}COCH_3 & 1\\ COCH_3 & 3.\\ COCH_3 & 5\end{cases}$$

Названный альдегидъ получается по методу конденсаціи (203) изъ ацетона и муравьинокислаго эфира.

Для обратнаго *перехода ароматическихъ соединеній въ соединенія жирнаго ряда* можно указать слѣдующіе примѣры:

1) Пары бензола при пропусканіи черезъ накаленную трубку даютъ ацетиленъ. Такъ какъ выше мы видѣли, что ацетиленъ при тѣхъ же условіяхъ переходитъ въ бензолъ, то оказывается, что обѣ реакціи протекаютъ не сполна.

2) *Пирокатехинъ*, $C_6H_4(OH)_2$ (орто-), окисляется азотистой кислотой въ *диоксивинную кислоту*, $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$.

Структура этой кислоты опредѣляется тѣмъ, что она реагируетъ съ двумя молекулами гидроксиламина или фенилгидразина, вслѣдствіе чего она характеризуется, какъ дикетонъ (равнымъ образомъ, какъ хлоральгидратъ $CCl_3.\overset{H}{C}(OH)_2$ еще обнаруживаетъ большинство альдегидныхъ свойствъ); затѣмъ структура ея вытекаетъ изъ того, что она возстановляется въ винную кислоту, и изъ того, что при обработкѣ концентрированнымъ растворомъ кислаго сѣрнистокислаго натрія переходитъ, отщепляя двѣ молекулы CO_2, въ сѣрнистокислое соединеніе глиоксаля.

Ароматическіе углеводороды съ насыщенными боковыми цѣпями.

Производство свѣтильнаго газа и его побочные продукты; каменноугольный деготь.

267. Сырымъ матеріаломъ для добыванія ароматическихъ углеводородовъ служитъ *каменноугольный деготь*. Онъ образуется, какъ побочный продуктъ, при производствѣ газа на газовыхъ заводахъ.

Такъ какъ и другіе, получающіеся при этомъ, продукты являются важными исходными матеріалами для техническаго приготовленія органическихъ препаратовъ, то здѣсь умѣстно сдѣлать нѣкоторыя указанія объ этомъ производствѣ.

Исходнымъ матеріаломъ служатъ каменные угли; они накаливаются въ чугунныхъ ретортахъ особаго устройства, и притомъ, постепенно все сильнѣе, наконецъ до краснаго каленія; при этомъ, съ помощью эксгаустора, газы и пары удаляются по возможности сполна. Въ ретортахъ остается *коксъ*, который находитъ примѣненіе, какъ топливо, а также во многихъ металлургическихъ процессахъ.

Погонъ состоитъ изъ трехъ главныхъ частей, которыя особенными аппаратами возможно тщательнѣе отдѣляются другъ отъ друга: 1) газы (свѣтильный газъ), 2) газовая вода, содержащая амміакъ и другія основныя вещества (пиридиновыя основанія), 3) деготь.

Для очищенія сырого газа, его пропускаютъ черезъ растворъ поташа, въ которомъ взмучено углекислое желѣзо. Очищающая масса выдѣляетъ изъ газа ціанъ, образуя желтую кровяную соль (243), которая является исходнымъ матеріаломъ для приготовленія ціанистыхъ соединеній.

Деготь представляетъ собой густую, чернаго цвѣта жидкость (черная отъ взвѣшенныхъ частичекъ угля), съ особеннымъ запахомъ, крайне сложную смѣсь; она содержитъ въ себѣ нейтральныя, кислыя и основныя вещества. Первыя состоятъ, главнымъ образомъ, изъ углеводородовъ; среди нихъ значительно преобладаютъ ароматическіе. Нафталинъ встрѣчается въ дегтѣ до 5—10%, бензолъ + толуолъ составляютъ 1—1.5%.

Изъ веществъ кислаго характера преобладающей въ дегтѣ является карболовая кислота. Вещества же основного характера имѣются лишь въ незначительномъ количествѣ.

Раздѣленіе составныхъ частей дегтя, поскольку это касается техники, производится отчасти химическимъ путемъ, отчасти фракціонированіемъ. Сперва деготь просто перегоняютъ. Главная часть дегтя не перегоняется безъ разложенія, она остается въ видѣ черной твердой массы въ перегонномъ аппаратѣ; это есть *пекъ*. Погонъ обрабатывается щелочью (для удаленія карболовой кислоты), а затѣмъ—кислотой (для удаленія основныхъ веществъ). То, что остается, подвергается фракціонированію; при этомъ собираютъ большей частью слѣдующія фракціи:

1. *Легкое масло*, переходящее до 170°;
2. *Карболовое масло*, которое гонится 170°—230°;

3. *Тяжелое или креозотовое масло*, между 230° - 270°;
4. *Антраценовое масло*, перегоняющееся выше 270°.

Легкое масло содержитъ бензолъ и его гомологи. Они раздѣляются дробной перегонкой. Въ этомъ маслѣ однако встрѣчается лишь ограниченное число гомологовъ, преимущественно *толуолъ* (метилбензолъ) и *ксилолъ* (диметилбензолъ).

Способы образованія ароматическихъ углеводородовъ.

268. 1) Синтезъ Фиттига: дѣйствуютъ натріемъ на смѣсь бромбензола (или вообще углеводорода, бромированнаго въ ядрѣ) и іодистаго или бромистаго алкила.

$$C_6H_5\boxed{Br \;+\; J}\,C_2H_5 \qquad \longrightarrow C_6H_5-C_2H_5.$$
$$+\, Na \;\; Na \qquad\qquad \text{этилбензолъ}$$

Реакція аналогична указанному въ жирномъ ряду синтезу Вюрца (**31**).

При этомъ, въ качествѣ побочныхъ продуктовъ, образуются, между прочимъ, углеводороды жирнаго ряда диалкилъ, $R.R_1$ и дифенилъ, $C_6H_5.C_6H_5$. Иногда реакція протекаетъ, главнымъ образомъ, въ этомъ направленіи; однако, выходы гомологовъ бензола оказываются особенно благопріятными въ случаѣ высшихъ нормально-первичныхъ іодюровъ.

2) Синтезъ Фриделя и Крафта, характерный для ароматическаго ряда, основывается на своеобразномъ дѣйствіи хлористаго алюминія; если прибавить $AlCl_3$ къ смѣси ароматическаго углеводорода и хлористаго алкила $C_nH_{2n+1}Cl$, то энергично выдѣляется хлористый водородъ, и получаются гомологи бензола:

$$C_6H_5\boxed{H + Cl}\,CH_3 = HCl + C_6H_5.CH_3.$$

Слѣдовательно, хлористый алюминій дѣйствуетъ, повидимому, черезъ контактъ.

Обыкновенно, реакція не останавливается послѣ введенія *одного* радикала; напротивъ того, образуются на ряду съ однозамѣщеннымъ и высшіе гомологи, которые приходится отдѣлять дробнымъ фракціонированіемъ.

Затѣмъ, на ряду съ синтезомъ констатировано разложеніе углеводородовъ. Если, напримѣръ, обработать $AlCl_3$ толуолъ, $C_6H_5CH_3$, то, съ одной стороны, образуется бензолъ, C_6H_6, съ другой стороны—ксилолъ, $C_6H_4(CH_3)_2$. Такимъ образомъ, алкилъ одного углеводорода переносится на другой. У ароматическихъ углеводородовъ со многими боковыми цѣпями это можно произвести съ помощью концентрированной сѣрной кислоты.

3) Аналогично насыщеннымъ углеводородамъ, ароматическіе образуются при перегонкѣ *Ca*-солей ароматическихъ кислотъ съ натронной известью:

$$C_6H_5\boxed{CO_2ca + ca.O}\,H = C_6H_6 + CaCO_3.$$

4) Бензолъ и его гомологи могутъ регенерироваться изъ соотвѣтствующихъ сульфокислотъ нагрѣваніемъ съ сѣрной или соляной

кислотой. Пропусканіе перегрѣтаго водяного пара способствуетъ этому отщепленію сульфо-группы:

$$C_6H_3(CH_3)_2\overline{SO_3H + HO}|H = C_6H_4(CH_3)_2 + H_2SO_4.$$

Этотъ методъ нашелъ примѣненіе для отдѣленія ароматическихъ углеводородовъ отъ парафиновъ. Если смѣсь ихъ нагрѣвать съ концентрированной сѣрной кислотой, то только первые превращаются въ сульфокислоты, тогда какъ парафины остаются безъ измѣненія и, благодаря своей нерастворимости въ водѣ, механически могутъ быть отдѣлены отъ растворимыхъ сульфокислотъ.

Такъ какъ ароматическіе углеводороды обнаруживаютъ неодинаково сильную склонность къ образованію сульфокислотъ, то этотъ методъ можно примѣнять также для отдѣленія ихъ другъ отъ друга (269).

5) Нагрѣваніе алкоголя, ароматическаго углеводорода и хлористаго цинка до 270°—300°. Послѣдній дѣйствуетъ здѣсь, какъ водоотнимающее средство:

$$C_6H_5\overline{H + HO}C_5H_{11} = C_6H_5.C_5H_{11} + H_2O.$$

Физическія свойства.

269. Ароматическіе углеводороды съ насыщенной боковой цѣпью при обыкновенной температурѣ являются большей частью безцвѣтными жидкостями съ сильнымъ лучепреломленіемъ и своеобразнымъ запахомъ. Съ водой они не смѣшиваются, но хорошо растворимы въ крѣпкомъ спиртѣ.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены физическія свойства углеводородовъ:

Названіе.	Формула.	Точка кипѣнія.	Уд. вѣсъ
Бензолъ	C_6H_6	80.4°	0.874(20°)
Толуолъ	$C_6H_5.CH_3$	110°	0.869(16°)
m-ксилолъ	$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & 1\\ CH_3 & 3\end{cases}$	139°	0.881(0°)
Мезитиленъ.	$C_6H_3(CH_3)_3(1.3.5)$	164°	0.865(14°)
Этилбензолъ	$C_6H_5.C_2H_5$	136°	0.883(0°)
Изопропилбензолъ (кумолъ)	$C_6H_5.CH(CH_3)_2$	153°	0.866(16°)
p-метилизопропилбензолъ (цимолъ)	$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & 1\\ CH(CH_3)_2 & 4\end{cases}$	175°	0.856(20°)

Отдѣльные члены.

270. *Бензолъ*, C_6H_6, былъ открытъ Фарадеемъ въ 1825 году въ жидкости, полученной отъ сжиманія свѣтильнаго газа; онъ плавится $+5.4°$.

Если растворять алкоголи, фенолы или жирныя кислоты въ бензолѣ и опредѣлять пониженіе точки замерзанія, которое они обусловливаютъ, то иногда оказывается, что въ этомъ растворѣ названныя соединенія имѣютъ удвоенный молекулярный вѣсъ по сравненію съ найденнымъ какъ нибудь иначе. Напротивъ того, другія вещества, не имѣющія гидроксильной группы, даютъ нормальное пониженіе точки замерзанія.

Вообще, образованіе въ растворахъ двойныхъ, тройныхъ и болѣе сложныхъ молекулъ въ значительной степени зависитъ отъ природы растворителя. Кромѣ бензола и другихъ углеводородовъ, возникновеніе молекулярныхъ комплексовъ наблюдается въ уксусной и муравьиной кислотахъ. Поэтому опредѣленія молекулярнаго вѣса въ такихъ жидкостяхъ не даютъ несомнѣнныхъ результатовъ.

Ксилолъ (диметилбензолъ) является въ трехъ изомерахъ; метаксилолъ составляетъ главную часть (70—85%) ксилола изъ каменноугольнаго дегтя.

Три изомера ксилола имѣютъ очень близкія точки кипѣнія (*o*-ксилолъ 142°, *m*-ксилолъ 139°, *p*-ксилолъ 138°); слѣдовательно, фракціонированіемъ не удается произвести раздѣленіе, оно достигается посредствомъ ихъ сульфокислотъ. При обработкѣ сѣрной кислотой при обыкновенной температурѣ только *m*- и *o*-ксилолъ переходятъ въ растворъ (въ видѣ сульфокислотъ), а *p*-ксилолъ остается безъ измѣненія. Сульфокислоты мета-и орто-соединенія можно раздѣлить дробной кристаллизаціей ихъ натріевыхъ солей, при чемъ сперва выкристаллизовывается орто-соль.

Цимолъ или *p*-метилизопропилбензолъ, $C_6H_4\begin{matrix}CH.(CH_3)_2 & 1\\ CH_3 & 4\end{matrix}$, стоитъ въ близкой связи съ терпенами $C_{10}H_{16}$ и камфорой $C_{10}H_{16}O$, изъ которыхъ и можетъ получаться различными путями. Цимолъ находится также въ нѣкоторыхъ эфирныхъ маслахъ, *мятномъ*, *тиміанномъ*, *эвкалиптовомъ* и т. д.

Однозамѣщенные продукты ароматическихъ углеводородовъ.

I. Моносульфокислоты.

271. Полученіе этихъ соединеній уже было разсмотрѣно въ **265**: они образуются при дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты на ароматическіе углеводороды. Растворимость *Ba*- и *Ca*-солей сульфокислотъ даетъ возможность отдѣлять ихъ отъ избытка сѣрной кислоты, при чемъ поступаютъ аналогично тому, какъ при отдѣленіи этилосѣрной кислоты отъ сѣрной кислоты (**60**). Другой методъ состоитъ въ томъ, что къ концентрированному раствору смѣси сѣрной кислоты и сульфокислоты прибавляютъ твердой поваренной соли до насыщенія, вслѣдствіе чего выдѣляется въ твердомъ видѣ натріевая соль сульфокислоты; изъ нея свободная сульфокислота добывается такимъ образомъ: соль растворяютъ въ водѣ, прибавляютъ по расчету минеральной кислоты и извлекаютъ эфиромъ свободную сульфокислоту.

Свободныя сульфокислоты представляютъ собой безцвѣтныя кристаллическія тѣла, иногда гигроскопическія и очень легко растворимыя въ водѣ. Какъ указано въ **268**, 4, изъ нихъ получаются ароматическіе углеводороды, обработкой перегрѣтымъ паромъ или соляной кислотой при высокой температурѣ.

Соли сульфокислотъ большей частью хорошо кристаллизуются и могутъ служить для очищенія.

При дѣйствіи PCl_5 получаются хлорангидриды:

$$C_6H_5.SO_2.OH \rightarrow C_6H_5.SO_2Cl.$$

Хлорангидриды сульфокислотъ весьма устойчивы по отношенію къ холодной водѣ, и только очень медленно обратно переходятъ отъ воды въ сульфокислоты. При дѣйствіи углекислаго аммонія они даютъ *сульфамиды:*

$$C_6H_5.SO_2Cl \longrightarrow C_6H_5.SO_2NH_2.$$

Послѣдніе хорошо кристаллизуются; опредѣленіе ихъ точекъ плавленія иногда оказываетъ хорошіе услуги при идентификаціи ароматическихъ углеводородовъ. Благодаря сильно отрицательному характеру группы $C_6H_5.SO_2$ — атомы водорода въ группѣ NH_2 способны замѣщаться металлами. Поэтому сульфамиды растворимы въ щелочахъ.

При продолжительномъ возстановленіи сульфокислотъ образуются *тіофенолы*, $C_6H_5.SH$, которые окисленіемъ обратно могутъ быть переведены въ сульфокислоты.

II. Моногалоидныя замѣщенныя.

272. Благодаря равноцѣнности атомовъ водорода въ бензолѣ неизвѣстны изомеры для его моногалоидныхъ замѣщенныхъ. Но для толуола, $C_6H_5.CH_3$, можно вывести какъ орто-, мета- и пара-соединенія, равно какъ и соединенія, у которыхъ галоидъ находится въ боковой цѣпи. Такъ какъ атомы водорода въ боковой цѣпи неодинаковы съ водородами ядра, то между галоидозамѣщенными въ боковой цѣпи и таковыми же замѣщенными въ ядрѣ должно быть различіе, что подтверждается опытомъ. Если разсмотримъ сначала монохлорбензолъ, то увидимъ, что въ немъ крайне трудно заставить реагировать атомъ хлора. Его можно нагрѣвать съ KOH, KHS, KCN, NH_3 и т. д. и все же атомъ хлора не вступаетъ въ реакцію. Реакція происходитъ лишь при очень сильномъ воздѣйствіи, напримѣръ, при нагрѣваніи метилата натрія съ галоиднымъ соединеніемъ до 220°.

Такимъ образомъ, по всему видно, что здѣсь галоидъ, благодаря тому, что онъ находится въ ядрѣ, обладаетъ совершенно иной функціей, чѣмъ въ галоидопроизводныхъ жирнаго ряда.

Одинъ изъ немногихъ случаевъ, въ которыхъ наступаетъ превращеніе, представляетъ синтезъ Фиттига. Замѣчательнымъ образомъ магній дѣйствуетъ на бромбензолъ въ эфирномъ растворѣ такъ же, какъ и на галоидные алкилы (**82**). Въ растворѣ оказывается соединеніе C_6H_5MgBr, съ помощью котораго могутъ получаться третичные алкоголи съ группой C_6H_5 точно такъ же, какъ и въ жирномъ ряду (**111**).

Рѣзкую противоположность представляетъ отношеніе соединенія C_7H_7Cl, которое получается при пропусканіи хлора въ кипящій толуолъ. Хлоръ этого соединенія, называемаго *хлористымъ бензиломъ*, реагируетъ со щелочами, аммiакомъ, ціанистымъ каліемъ, солями серебра и т. д. столь же легко, какъ это имѣетъ мѣсто у галоидныхъ соединеній жирнаго ряда. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь хлоръ находится не въ ядрѣ, а въ боковой цѣпи. Хлористый бензилъ имѣетъ формулу $C_6H_5.CH_2Cl$; потому что, если его окислить, то образуется кислота, не содержащая хлора, *бензойная кислота*, $C_6H_5.COOH$. Формула $C_6H_5.CH_2Cl$ одновременно объясняетъ, почему здѣсь галоидъ имѣетъ

ту же самую функцію, какъ у жирныхъ тѣлъ: можно разсматривать это тѣло, какъ хлористый метилъ, въ которомъ одинъ водородъ замѣщенъ фениломъ; слѣдовательно, оно является фактически жирнымъ веществомъ. Оба рода галоидныхъ производныхъ обнаруживаютъ существенное различіе и по внѣшнимъ свойствамъ: соединенія, замѣщенныя въ ядрѣ имѣютъ слабый пріятный запахъ, тогда какъ замѣщенныя въ боковой цѣпи, большей частью, — запахъ рѣзкій, удушливый.

То, что сказано здѣсь о галоидныхъ соединеніяхъ, именно, что изомеры, смотря по тому, замѣщены ли они въ ядрѣ или боковой цѣпи, обнаруживаютъ значительное различіе, это же относится вообще къ производнымъ ароматическихъ углеводородовъ. Въ первомъ случаѣ соединеніе имѣетъ особенный характеръ, во второмъ, по существу, —характеръ жирнаго соединенія.

Способы образованія. Отдѣльные члены.

273. Хлоръ и бромъ можно прямо вводить въ ароматическіе углеводороды. Іодъ дѣйствуетъ, замѣщая водородъ, только въ присутствіи какого-либо окислительнаго средства (іодноватая к. и т. д., для устраненія образующагося HJ), однако, такое замѣщеніе большей частью производится обходнымъ путемъ (**303**,4). Вступаетъ ли галоидъ въ ядро или въ боковую цѣпь, это вообще зависитъ отъ условій, при которыхъ дѣйствуетъ хлоръ или бромъ. Эти условія слѣдующія:

1. *Температура.* При низкой температурѣ галоидъ вступаетъ въ ядро, при высокой—въ боковую цѣпь. Если, напримѣръ, заставить хлоръ дѣйствовать на толуолъ при обыкновенной температурѣ, то образуется, въ присутствіи какого-либо переносчика галоида ($FeCl_3$), *орто-* и *парабромтолуолъ*; если же хлоръ или бромъ пропускать въ кипящій толуолъ (110°), то образуется почти исключительно *хлористый* или *бромистый бензилъ* ($C_6H_5.CH_2Cl$, $C_6H_5.CH_2Br$).

2. *Присутствіе переносчиковъ галоида*, напримѣръ, $AlCl_3$ и $FeCl_3$; оно обусловливаетъ то, что и при высокой температурѣ хлоръ становится только въ ядрѣ.

3. *Солнечный свѣтъ.* Если углеводородъ вмѣстѣ съ галоидомъ выставить на солнечный свѣтъ, то хлоръ или бромъ, при обыкновенной температурѣ, даже при 0°, становится исключительно въ боковой цѣпи. Напримѣръ, этилбензолъ въ темнотѣ не реагируетъ съ бромомъ (при обыкновенной температурѣ), тогда какъ на прямомъ солнечномъ свѣту быстро образуется $C_6H_5.CHBr.CH_3$.

Монохлорбензолъ, C_6H_5Cl, представляетъ собой безцвѣтную жидкость; кипитъ при 132° безъ разложенія, уд. вѣсъ при 20° 1.106.—*Монобромбензолъ* кипитъ 157°; уд. в. 1.491, при 20°.—*Моноіодбензолъ* кипитъ 188°; уд. в. 1.861 при 0°.

Хлористый бензилъ, $C_6H_5.CH_2Cl$ безцвѣтная жидкость, издающая рѣзкій запахъ, особенно при нагрѣваніи; кипитъ 178°, уд. в. 1.113 при 15°. При нагрѣваніи съ іодистымъ каліемъ даетъ *іодистый бензилъ*, который плавится при 24°, при кипяченіи разлагается и обладаетъ невыносимо рѣзкимъ запахомъ, вызывающимъ слезы.

Іодбензолъ и другія іодистыя соединенія съ іодомъ въ ядрѣ обладаютъ способностью присоединять два иая хлора, при чемъ переходятъ въ соединенія

типа $C_6H_5JCl_2$, изъ которыхъ при кипяченіи съ щелочами образуются аморфныя тѣла желтаго цвѣта, называемыя *іодозосоединеніями*; напримѣръ, *іодозобензолъ* C_6H_5JO. Нагрѣваніемъ или окисленіемъ хлорной известью они могутъ быть переведены въ *іодосоединенія*:

$$2C_6H_5JO = C_6H_5J + C_6H_5JO_2;\ C_6H_5JO + O = C_6H_5JO_2.$$

іодозо- іодобензолъ

Іодобензолъ кристаллизуется и при нагрѣваніи взрываетъ.

Легкое превращеніе этихъ тѣлъ въ іодбензолъ служитъ доказательствомъ вышеприведенной структуры. Напримѣръ, у іодозобензола это достигается уже дѣйствіемъ іодистаго калія, у іодобензола—съ помощью перекиси водорода, при чемъ выдѣляется кислородъ. Если бы кислородъ въ этихъ соединеніяхъ былъ связанъ съ бензольнымъ ядромъ, то такое легкое обратное образованіе іодбензола было бы немыслимо.

III. Однозначные фенолы и ароматическіе алкоголи.

274. У гидроксильныхъ соединеній ароматическихъ углеводородовъ, смотря по положенію замѣщающихъ группъ въ ядрѣ или въ боковой цѣпи, повторяются тѣ же самыя характерныя отличія, которыя уже были разсмотрѣны въ **273** для ихъ галоидопроизводныхъ. Такъ, у *фенола*, $C_6H_5.OH$, у котораго гидроксилъ находится въ ядрѣ, обнаруживаются своеобразныя функціи фенила, тогда какъ у такихъ соединеній, какъ *бензиловый алкоголь*, $C_6H_5.CH_2OH$, (строеніе котораго опредѣляется окисленіемъ въ бензойную кислоту) повторяются, въ сущности, свойства жирныхъ тѣлъ. Фенолъ и нѣкоторые изъ его гомологовъ (крезолъ и т. д.) находятся въ каменноугольномъ дегтѣ, и собираются при дробной перегонкѣ въ карболовомъ и креозотовомъ маслѣ; изъ этихъ фракцій они получаются обработкой щелочью, которая растворяетъ фенолы, а углеводороды остаются нерастворенными. Изъ щелочного раствора фенолы выдѣляются сѣрной кислотой, а затѣмъ раздѣляются фракціонированной дестилляціей. Такимъ путемъ добывается наибольшее количество продажнаго фенола.

Фенолъ и его гомологи могутъ, кромѣ того, получаться слѣдующимъ путемъ;

1. Сплавленіемъ солей сульфокислотъ со щелочью:

$$C_6H_5.SO_3K + 2KOH = C_6H_5.OK + K_2SO_3 + H_2O.$$

2. Дѣйствіемъ азотистой кислоты на ароматическіе амины,—реакція, аналогичная съ способомъ образованія алкоголей въ жирномъ ряду (**72**). Но если изъ жирнаго амина сразу образуется алкоголь, то здѣсь можно изолировать весьма важные промежуточные продукты, *діазоніевыя соединенія*.

3. Фенолъ образуется дѣйствіемъ кислорода на бензолъ въ присутствіи хлористаго алюминія.

Свойства. Отдѣльные члены.

275. Фенолы до извѣстной степени можно сравнить съ третичными алкоголями, такъ какъ и у нихъ гидроксильная группа связана съ атомомъ углерода, который, съ своей стороны, находится въ связи

съ тремя другими; только у феноловъ одна изъ этихъ связей особаго рода (**263**). Поэтому они, подобно третичнымъ алкоголямъ, не могутъ окисляться ни въ альдегиды, ни въ кетоны или кислоты съ тѣмъ же самымъ числомъ атомовъ углерода. У феноловъ, дѣйствительно, опять находимъ большую часть алкогольныхъ функцій жирнаго ряда; такъ, они могутъ образовать простые эфиры: дѣйствіемъ галоидныхъ алкиловъ на натріевыя соединенія феноловъ. Затѣмъ, они даютъ сложные эфиры, напримѣръ, съ хлористымъ ацетиломъ—уксусные эфиры; при дѣйствіи PCl_5 группа OH замѣщается на Cl, хотя и не такъ гладко, какъ въ жирномъ ряду. Но кромѣ этихъ алкогольныхъ функцій, фенолы обладаютъ еще специфическими свойствами, которыя обусловливаются ихъ болѣе сильнымъ кислотнымъ характеромъ. Мы видѣли, при выдѣленіи феноловъ изъ карболоваго масла, что они растворимы въ щелочахъ: образуются феноляты, напримѣръ, $C_6H_5.ONa$. Алкоголи жирнаго ряда обладаютъ этими свойствами не въ такой степени. Тѣ изъ нихъ, которые нерастворимы въ водѣ, не растворяются и въ щелочахъ и только при дѣйствіи щелочныхъ *металловъ* даютъ алкоголяты. Болѣе сильныя кислотные свойства могутъ обусловливаться только фенильной группой; *слѣдовательно, эта группа имѣетъ болѣе сильный отрицательный характеръ, нежели радикалы жирнаго ряда.* Впрочемъ, фенолы, сами по себѣ взятые, являются лишь слабыми кислотами; водный растворъ ихъ лишь слабо проводитъ электрическій токъ, и феноляты разлагаются уже угольной кислотой.

Такимъ образомъ, вліяніе фенильной группы на свойства гидроксила очень ясно; обратно, не менѣе сильно вліяніе, которое оказываетъ гидроксильная группа на бензольное ядро. Прочіе атомы водорода въ ядрѣ начинаютъ замѣщаться гораздо легче. Между тѣмъ, какъ на бензолъ бромъ при обыкновенной температурѣ дѣйствуетъ лишь медленно, фенолъ въ водномъ растворѣ сразу даетъ съ бромной водой осадокъ *трибромфенола*,—реакція идетъ настолько гладко, что примѣняется даже для количественнаго опредѣленія фенола. Если для перехода бензола въ нитробензолъ требуется концентрированная азотная кислота, то фенолъ переходитъ въ *нитрофенолъ* уже при дѣйствіи разведенной азотной кислоты. Фенолы также легче подвергаются окисленію, чѣмъ ароматическіе углеводороды. Характерно для феноловъ фіолетовое окрашиваніе, которое появляется при обработкѣ ихъ воднаго раствора хлорнымъ желѣзомъ.

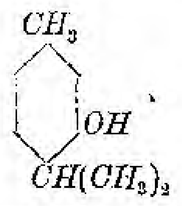
Перегонкой надъ цинковой пылью фенолы могутъ возстановляться въ соотвѣтствующіе углеводороды.

276. *Фенолъ*, называемый обычно *карболовой кислотой*, представляетъ собой безцвѣтную кристаллическую массу, состоящую изъ длинныхъ иголъ. Онъ плавится при 39·6° и кипитъ при 181°. Характеренъ его своеобразный запахъ. Фенолъ обладаетъ сильными антисептическими свойствами; по этой причинѣ прежде онъ имѣлъ важное значеніе въ хирургіи при Листеровской повязкѣ; со времени введенія асептическихъ пріемовъ его вытѣснили большей частью крезолъ и сулема ($HgCl_2$). Фенолъ растворяется при 16° въ 15 частяхъ воды, обратно онъ самъ можетъ также растворять воду; при низкомъ

молекулярномъ вѣсѣ воды и высокомъ молекулярномъ пониженіи точки замерзанія фенола (=75) достаточно уже нѣсколькихъ процентовъ воды, чтобы получить фенолъ жидкимъ при обыкновенной температурѣ. Дѣло въ томъ, что изъ уравненія $AM=75$, въ которомъ M—молекулярный вѣсъ воды (=18), слѣдуетъ, что A, т. е. пониженіе точки замерзанія, въ присутствіи 1% воды, составляетъ приблизительно 4.2°.

Гидроксильныя производныя толуола $CH_3.C_6H_4.OH$ носятъ названіе *крезоловъ*; они находятся въ каменноугольномъ дегтѣ, но, большей частью, готовятся изъ соотвѣтствующихъ амидо- или сульфосоединеній. При окисленіи они сполна разлагаются; но если водородъ гидроксила замѣстить радикаломъ R или ацетиломъ, то, какъ и самъ толуолъ, они могутъ быть окислены въ соотвѣтствующую кислоту. Съ бромной водой крезолы реагируютъ, подобно феноламъ. Относительно паракрезола $CH_3\langle\;\rangle OH$ слѣдуетъ еще замѣтить, что онъ находится въ числѣ продуктовъ гніенія бѣлковъ.

Тимолъ, также употребляемый въ качествѣ антисептика въ полосканіяхъ для рта, равно какъ и при уходѣ за ранами, представляетъ собой оксицимолъ:



Въ мочѣ находятся кислые сѣрнокислые эфиры феноловъ. Они образуются въ кишечникѣ при гніеніи бѣлковыхъ веществъ, потому что количество ихъ возрастаетъ параллельно интенсивности процесса гніенія.

Ароматическіе алкоголи.

277. Какъ представителя этихъ соединеній, разсмотримъ *бензиловый алкоголь*, $C_6H_5.CH_2OH$, который почти вполнѣ обнаруживаетъ свойства алкоголя жирнаго ряда. Онъ получается дѣйствіемъ уксуснокислаго калія на хлористый бензилъ и послѣдующимъ омыленіемъ образовавшагося эфира. Съ PCl_5 бензиловый алкоголь реагируетъ легко, давая обратно хлористый бензилъ; кромѣ того, онъ образуетъ простые и сложные эфиры и т. д. и, какъ первичный алкоголь, легко можетъ окисляться въ соотвѣтствующій бензойный альдегидъ, а далѣе въ бензойную кислоту. Отъ алкоголей жирнаго ряда онъ отличается только своимъ отношеніемъ къ сѣрной кислотѣ, подъ вліяніемъ которой онъ осмоляется, тогда какъ первые даютъ сложные эфиры или олефины. Бензиловый алкоголь не имѣетъ свойствъ фенола; въ щелочахъ не растворяется и съ $FeCl_3$ не даетъ характернаго для феноловъ окрашиванія.

Бензиловый алкоголь—жидкость, трудно растворимая въ водѣ, кипитъ при 206° и имѣетъ лишь слабый запахъ.

Тіофенолъ, $C_6H_5.SH$, т. к. 172,5°, можетъ получаться нагрѣваніемъ фенола съ P_2S_5 или возстановленіемъ хлорангидрида бензолсульфокислоты.

Аналогичныя сѣрнистыя соединенія, подобныя тѣмъ, какія описаны были въ жирномъ ряду (67), именно тіоэфиры, сульфоны, сульфиновыя кислоты и т. д. извѣстны также и въ ароматическомъ ряду.

Эфиры простые.

278. Здѣсь можно различать смѣшанные жирно-ароматическіе эфиры, какъ $C_6H_5.O.CH_3$ — *анизолъ*, и чисто ароматическіе, какъ $C_6H_5.O.C_6H_5$ — *фениловый эфиръ*. Полученіе первыхъ одинъ разъ уже указывалось: дѣйствіе галоидныхъ алкиловъ на феноляты:

$$C_6H_5.ONa + J|C_2H_5 = C_6H_5.O.C_2H_5 + NaJ.$$

Чисто ароматическіе эфиры не могутъ получаться такимъ путемъ, благодаря малой подвижности галоида въ ядрѣ (273).

Фениловый эфиръ получается нагрѣваніемъ фенола съ водоотнимающими веществами, хлористымъ цинкомъ или хлористымъ алюминіемъ:

$$C_6H_5.OH + H.OC_6H_5 = C_6H_5.O.C_6H_5 + H_2O.$$

Эфиры являются прочными тѣлами, по своему отношенію имѣющими много аналогичнаго съ жирными эфирами. Съ другой стороны, чаще они реагируютъ, вполнѣ какъ ароматическіе углеводороды. При нагрѣваніи съ HCl до высокой температуры они снова образуютъ фенолъ и галоидные алкилы:

$$C_6H_5OCH_3 + HJ = C_6H_5.OH + CH_3.J.$$

Между тѣмъ, чисто ароматическіе эфиры, какъ фениловый эфиръ, не расщепляются іодистымъ водородомъ даже при 250°.

Анизолъ, $C_6H_5.O.CH_3$ — жидкость и кипитъ при 155°, *фенетолъ*, $C_6H_5.O.C_2H_5$ — также жидкость, кипитъ при 172°, оба съ характернымъ запахомъ.

IV. Мононитросоединенія.

279. Одно изъ характерныхъ различій между ароматическими и жирными тѣлами, какъ уже указано (265), состоитъ въ томъ, что первыя могутъ гладко переходить въ нитросоединенія, при непосредственномъ дѣйствіи концентрированной азотной кислоты. Это есть единственный практическій методъ полученія нитросоединеній.

Для этой цѣли нитруемое вещество вносятъ въ смѣсь концентрированной сѣрной и азотной кислотъ; при этомъ образуется вода:

$$C_6H_5|H + HO|NO_2 = C_6H_5NO_2 + H_2O,$$

которая разжижаетъ азотную кислоту и ослабляетъ ея дѣйствіе. Иногда употребляютъ также дымящую азотную кислоту (уд. в. 1,52). Введеніе нитрогруппъ происходитъ тѣмъ легче, чѣмъ больше радикаловъ ($R = C_nH_{2n+1}$) связано съ бензольнымъ ядромъ.

280. Мононитросоединенія являются весьма устойчивыми веществами, которыя могутъ перегоняться безъ разложенія; группа нитро въ нихъ связана очень прочно. Въ ароматическихъ нитросоединеніяхъ ни одинъ водородъ не можетъ замѣщаться металломъ, какъ это имѣетъ

мѣсто у первичныхъ и вторичныхъ нитросоединений жирнаго ряда; потому что здѣсь група нитро занимаетъ третичное положеніе, такъ что при углеродѣ, съ которымъ она связана, нѣтъ больше ни одного водороднаго атома: слѣдовательно, нѣтъ перваго условія для указаннаго замѣщенія (**76**). При возстановленіи нитросоединеній получаются амины: въ противоположность нитросоединеніямъ жирнаго ряда, здѣсь возстановленіе легко провести такимъ образомъ, что удается изолировать промежуточные продукты (**289**).

Мононитросоединенія обыкновенно имѣютъ желтый цвѣтъ, пріятный запахъ и большей частью жидки, тяжелѣе воды, почти не растворяются въ ней и перегоняются съ водянымъ паромъ.

Нитробензолъ готовится въ очень большихъ размѣрахъ на анилиновыхъ заводахъ, нитрованіемъ бензола сѣрно-азотной кислотой. По окончаніи реакціи верхній слой нитробензола отдѣляется отъ сѣрной кислоты, которая еще содержитъ лишь немного азотной кислоты, промывается водой и перегоняется для очищенія, особенно для отдѣленія отъ динитробензола, съ водянымъ паромъ.

Нитробензолъ—желтоватая жидкость, имѣетъ запахъ горькихъ миндалей, почему употребляется въ парфюмеріи. Точка кипѣнія его 208°, т. пл. 5.5°; уд. в. при 20° равняется 1.204. Въ формѣ пара нитробензолъ является особенно ядовитымъ.

Нитротолуолъ. При нитрованіи толуола образуются орто- и парасоединенія одновременно, тогда какъ метасоединеніе появляется лишь въ видѣ слѣдовъ. Какой изъ двухъ изомеровъ будетъ главнымъ продуктомъ, это зависитъ отъ способа нитрованія; *p*-нитротолуолъ

$C_6H_4\begin{cases} NO_2 & 4 \\ CH_3 & 1 \end{cases}$ —твердое тѣло (т. пл. 51°) и охлажденіемъ можетъ быть выдѣленъ изъ жидкихъ изомеровъ въ чистомъ видѣ.

Ортосоединеніе можно затѣмъ выдѣлить въ чистомъ видѣ изъ жидкаго остатка вымораживаніемъ, если предварительно фракціонированной перегонкой освободить его отъ примѣси еще оставшагося парасоединенія настолько, чтобы его содержалось лишь нѣсколько процентовъ.

Фенилнитрометанъ (псевдокислоты).

281. Фенилнитрометанъ, $C_6H_5CH_2NO_2$, представляетъ собой ароматическое нитросоединеніе, у котораго группа нитро находится въ боковой цѣпи, потому что оно получается дѣйствіемъ хлористаго или іодистаго бензила на азотистокислое серебро:

$$C_6H_5CH_2Cl + AgNO_2 = C_6H_5.CH_2.NO_2 + AgCl.$$

Путемъ возстановленія въ бензиламинъ доказывается, что здѣсь мы имѣемъ дѣло, дѣйствительно, съ нитросоединеніемъ.

Фенилнитрометанъ и его производныя съ замѣщеніемъ въ ядрѣ обладаютъ замѣчательнымъ свойствомъ: они являются въ двухъ модификаціяхъ, которыя легко переходятъ другъ въ друга. Фенилнитрометанъ—жидкость; водный растворъ его не даетъ реакціи съ хлорнымъ желѣзомъ. Но если приготовить *Na*-производное (съ помощью алко-

голята натрія) и снова выдѣлить азотистое соединеніе въ свободномъ видѣ дѣйствіемъ кислоты, то осаждается кристаллическое вещество съ составомъ фенилнитрометана, водный растворъ котораго окрашивается отъ хлорнаго желѣза. Спустя нѣсколько часовъ кристаллы опять превращаются въ обыкновенный жидкій нитрометанъ. *Na*-соединеніе и отвѣчающая ему лабильная форма, по всей вѣроятности, имѣютъ структуру $C_6H_5.CH{=}NO.ONa$; присутствіе гидроксильной группы вытекаетъ, между прочимъ, изъ того, что эти, т. наз. асі-нитросоединенія бурно реагируютъ уже при низкой температурѣ съ фенилизоціановымъ эфиромъ (**288**), тогда какъ этого не бываетъ съ обыкновенными нитросоединеніями. Значитъ, при образованіи солей фенилнитрометанъ $C_6H_5CH_2NO_2$ переходитъ въ изомерную модификацію. Наоборотъ, когда онъ выдѣляется изъ своего *Na*-соединенія, то сперва получается асі-форма, которая мало-по-малу превращается въ обыкновенную.

Этотъ переходъ прекрасно можно прослѣдить на водномъ растворѣ *m*-нитрофенилнитрометана; послѣдній безцвѣтенъ, а *Na*-соединеніе его желтаго цвѣта. Если къ сильно окрашенному раствору этого вещества прибавить эквивалентное количество соляной кислоты, то желтая окраска пропадаетъ лишь медленно, при чемъ асі-соединеніе переходитъ въ нормальное.

Исчезновенію окраски сопутствуетъ еще другое явленіе. Именно, если изслѣдовать электропроводность жидкости сначала непосредственно послѣ прибавленія соляной кислоты, а потомъ черезъ нѣсколько минутъ (когда окраска въ наибольшей степени исчезнетъ), то при первомъ измѣреніи находимъ электропроводность значительно больше, чѣмъ при второмъ. Это опять объясняется такимъ образомъ, что асі-форма, дѣйствительно, есть кислота, поэтому проводитъ токъ въ водномъ растворѣ, тогда какъ сейчасъ же образующаяся нормальная модификація не обнаруживаетъ кислотныхъ свойствъ, поэтому ея растворъ не обладаетъ проводимостью.

Такія тѣла, которыя, образуя металлическія соединенія, превращаются въ асі-форму, называются *псевдокислотами*.

Благодаря изслѣдованіямъ Ганча оказалось, что образованіе такихъ асі-формъ встрѣчается у соединеній изъ различныхъ классовъ органическихъ тѣлъ. Среди наблюдавшихся случаевъ здѣсь слѣдуетъ указать ціануровую кислоту. Въ водномъ растворѣ по своей проводимости она является слабой одноосновной кислотой; отъ прибавленія избытка щелочи при обыкновенной температурѣ образуются двухосновныя соли, напр., натріевая соль $C_3HO_3N_3Na_2+H_2O$, которая получается при испареніи раствора при обыкновенной температурѣ. Но если сильно щелочной прозрачный растворъ ціануровой кислоты кипятить въ избыткѣ натровой щелочи, то выпадаетъ трехосновная соль $C_3O_3N_3Na_3+H_2O$. Эти результаты можно объяснить такимъ образомъ, что одноосновная ціануровая кислота имѣетъ формулу $(CO.NH)_2(C.OH{:}N)$ двухосновная — $(CONH)(COH{:}N)_2$ и трехосновная $(COH{:}N)_3$, при чемъ можно предполагать, что твердая ціануровая кислота представляетъ, трикарбимидъ $(CONH)_3$. Когда основность кислоты повышается, то каждый разъ одна группа $CONH$ перегруппировывается въ $C(OH){:}N$.

Кромѣ вышеуказанныхъ признаковъ для открытія псевдокислотъ извѣстны еще слѣдующіе:

Какъ замѣчено, послѣ прибавленія сильной минеральной кислоты къ соли псевдокислоты, освобожденная кислота лишь медленно превращается въ нормальную модификацію. Наоборотъ, если послѣднюю смѣшать съ эквивалентнымъ количествомъ щелочи, то она лишь медленно нейтрализуется. Поэтому, такая „медленная нейтрализація“ характерна для псевдокислотъ; впрочемъ, не всегда удается замѣтить ее. У динитроэтана, напримѣръ, по уравненію:

$$CH_3.C{-}\begin{matrix}NO_2\\NO.ONa\end{matrix} + HCl = CH_3.C{-}\begin{matrix}NO_2\\NO.OH\end{matrix} + NaCl.$$

асі-динитроэтанъ.

происходитъ превращеніе свободной асі-формы въ нормальную $CH_3.CH(NO_2)_2$ настолько быстро, что пониженіе электропроводности и, значитъ, превращеніе едва только замѣчается даже при 0°.

Въ такомъ случаѣ можно воспользоваться другимъ критеріемъ, именно тѣмъ, что здѣсь непроводящее или едва проводящее водородное соединеніе образуетъ со щелочью соединеніе, имѣющее нейтральную реакцію. Если кислота настолько слаба, что ея растворъ лишь мало проводитъ токъ, то ея щелочныя соли должны сильно расщепляться гидролитически и, слѣдовательно, ихъ растворы должны имѣть сильно щелочную реакцію. Если этого нѣтъ, какъ у Na-динитроэтана, то необходимымъ образомъ кислота, отвѣчающая соли должна быть иная, а не динитроэтанъ, нейтральный въ водномъ растворѣ и непроводящій токъ.

Изъ другихъ средствъ для отличія псевдокислотъ слѣдуетъ еще указать ихъ отношеніе къ аммiаку. Истинная кислота, растворенная въ бензолѣ или въ какомъ-нибудь другомъ углеводородѣ, моментально присоединяетъ сухой аммiакъ, при чемъ выпадаетъ нерастворимая аммiачная соль. Напротивъ того, псевдокислота не присоединяетъ аммiака или же лишь медленно, и въ послѣднемъ случаѣ сперва превращается въ дѣйствительную кислоту.

V. Моноамидосоединенія.

282. Амины ароматическаго ряда, содержащіе амидную группу въ ядрѣ, почти всѣ получаются возстановленіемъ соотвѣтствующихъ нитросоединеній, которое можетъ производиться различными путями. Амины можно приготовить также нагрѣваніемъ феноловъ съ хлорцинкаммiакомъ до 300°.

Ароматическіе амины—безцвѣтныя, высоко кипящія жидкости или твердыя тѣла съ своеобразнымъ запахомъ. Въ противоположность аминамъ жирнаго ряда, которые представляютъ болѣе сильныя основанія, нежели аммiакъ, ароматическіе амины являются лишь слабыми основаніями; водный растворъ ихъ не окрашиваетъ, напримѣръ, лакмуса въ синій цвѣтъ и почти не проводитъ электрическаго тока; но они образуютъ соли, имѣющія, впрочемъ, кислую реакцію. Вліяніе фе-

нильной группы (отрицательный характеръ ея мы уже видѣли у феноловъ), на амидную группу, слѣдовательно, ясно замѣтно. Лучше всего это обнаруживается у ди- и трифениламина. Первый еще можетъ давать соли съ сильными кислотами, которыя, впрочемъ, сполна гидролизуются водой, а послѣдній уже не соединяется съ кислотами.

Вліяніе, которое оказываетъ амидная группа на бензольное ядро, аналогично съ вліяніемъ гидроксила, такъ какъ и въ амидосоединеніяхъ водородные атомы ядра замѣщаются гораздо легче, нежели въ самомъ бензолѣ. Такъ, изъ анилина при дѣйствіи бромной воды сразу образуется триброманилинъ. Далѣе, амины гораздо легче окисляются, чѣмъ углеводороды.

Въ первичныхъ ароматическихъ аминахъ, напримѣръ, $C_6H_5NH_2$, водородъ амидной группы можетъ замѣщаться радикаломъ одинаково, какъ и въ первичныхъ аминахъ жирнаго ряда, причемъ и здѣсь также дѣйствуютъ галоиднымъ алкиломъ:

$$C_6H_5.NH_2+CH_3J = C_6H_5.NH.CH_3.HJ.$$

Извѣстны не только вторичные и третичные ароматическіе амины, но и четырехзамѣщенныя аммоніевыя основанія, напримѣръ, $C_6H_5.N(CH_3)_3.OH$, обладающія сильными основными свойствами.

Отъ анилина и его гомологовъ производятся *анилиды*; послѣдніе представляютъ собой амиды кислотъ, въ которыхъ одинъ водородъ амидной группы замѣщенъ фениломъ, напримѣръ, $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ *ацетанилидъ*, который употребляется въ медицинѣ, какъ противолихорадочное средство подъ названіемъ *антифебрина*. Анилиды образуются уже при кипяченіи кислоты съ анилиномъ; такъ, ацетанилидъ получается нагрѣваніемъ ледяной уксусной кислоты съ анилиномъ:

$$C_6H_5.NH\,H+HO\,OC.CH_3 = C_6H_5.NH.COCH_3+H_2O.$$

Ароматическіе альдегиды реагируютъ съ ароматическими аминами, выдѣляя воду:

$$C_6H_5CHO+H_2NC_6H_5 = C_6H_5CH{=}NC_6H_5+H_2O.$$

бензальанилинъ.

Съ жирными альдегидами получаются болѣе сложные продукты.

Первичные ароматическіе амины показываютъ реакцію карбиламиновъ и съ азотистой кислотой даютъ діазосоединенія (302).

Анилинъ.

283. Анилинъ впервые былъ полученъ при перегонкѣ индиго (по испански anil), откуда онъ и получилъ свое названіе. Для техническаго полученія анилина, нитробензолъ наливаютъ въ чугунные цилиндры, снабженные мѣшалками, затѣмъ туда насыпаютъ желѣзныхъ стружекъ и приливаютъ соляной кислоты:

$$C_6H_5.NO_2+3Fe+6HCl = C_6H_5.NH_2+2H_2O+3FeCl_2.$$

Замѣчательно то, что при этомъ процессѣ для возстановленія идетъ гораздо меньше соляной кислоты ($^1/_{40}$ часть), нежели требуется

по уравненію. Вѣроятно, это нужно приписать тому обстоятельству, что возстановленіе можно производить также желѣзными опилками и водой въ присутствіи хлористаго желѣза. По окончаніи возстановленія прибавляютъ извести, и анилинъ перегоняютъ съ водянымъ паромъ. Анилинъ получается также электровозстановленіемъ нитробензола, сравн. **292**.

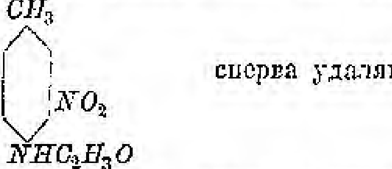
Анилинъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость, которая только въ совершенно чистомъ видѣ не буръетъ на воздухѣ; окрашиваніе, повидимому, обусловливается присутствіемъ весьма незначительнаго количества веществъ, содержащихъ сѣру. Точка кипѣнія анилина лежитъ при 189°, уд. вѣсъ 1.024 при 16°, въ водѣ онъ растворяется лишь мало, около 3%.

Съ формальдегидомъ анилинъ образуетъ характерный, трудно растворимый продуктъ конденсаціи, такъ наз. ангидроформальдегиданилинъ, $(C_6H_5N{=}CH_2)_3$ (т. пл. 40°), который можетъ служить для открытія анилина и формальдегида (**117**).

Водный растворъ свободнаго анилина окрашивается въ интенсивно фіолетовый цвѣтъ отъ хлорной извести. Двухромовокислый калій окрашиваетъ кислый растворъ анилиновой соли въ темнозеленый или черный цвѣтъ. Двѣ эти реакціи, а равно и реакція съ лучинкой (**230**) служатъ для испытанія на анилинъ: особенно рѣзкая реакція получается съ хлорной известью.

о- и *p- толуидинъ*, $CH_3.C_6H_4.NH_2$, получаются при возстановленіи соотвѣтствующихъ нитросоединеній; ортосоединеніе — жидкость, парасоединеніе—твердое тѣло. Раздѣлить ихъ можно благодаря неодинаковой растворимости ихъ щавелевокислыхъ солей.

Метатолуидинъ, можно получить только косвеннымъ путемъ. Для этой цѣли исходятъ изъ паратолуидина, который нитруютъ въ формѣ его ацетильнаго соединенія $CH_3.C_6H_4.NHCOCH_3$. Изъ продукта



сперва удаляютъ ацетильную группу кипяченіемъ съ соляной кислотой, а затѣмъ элиминируютъ амидную группу такимъ образомъ, какъ описано въ **303**. Полученный такимъ путемъ метанитротолуолъ даетъ при возстановленіи метатолуидинъ.

Моноамидныя производныя ксилоловъ называются *ксилидинами*. Благодаря неодинаковому положенію метиловъ и амидной группы возможны шесть изомѣровъ. Нѣкоторые изъ толуидиновъ и ксилидиновъ имѣютъ важное значеніе для красильной техники, а потому готовятся въ большихъ размѣрахъ.

Вторичные амины.

284. Чисто ароматическіе вторичные амины, представителемъ которыхъ является *дифениламинъ*, $C_6H_5.NH.C_6H_5$, (т. пл. 54°, т. к.

310°), образуются при нагрѣваніи солянокислыхъ солей первичныхъ аминовъ съ свободными аминами:

$$C_6H_5|NH_2HCl + H|HNC_6H_5 = NH_4Cl + HN(C_6H_5)_2.$$

Дифениламинъ служитъ, какъ крайне чувствительный реактивъ на азотную кислоту; для этой цѣли къ изслѣдуемому тѣлу прибавляютъ раствора дифениламина въ концентрированной сѣрной кислотѣ. Присутствіе азотной или азотистой кислоты обнаруживается очень интенсивнымъ синимъ окрашиваніемъ.

Впрочемъ, эта реакція можетъ служить для открытія азотной кислоты только въ томъ случаѣ, когда нѣтъ другихъ окисляющихъ веществъ, потому что дифениламинъ даетъ синее окрашиваніе также съ бромной водой, хамелеономъ, перекисью водорода и др.

Относительно приготовленія смѣшанныхъ жирно-ароматическихъ аминовъ, напримѣръ, метиланилина, $C_6H_5NHCH_3$, было уже говорено (**282**). Здѣсь также дѣйствіе галоидныхъ алкиловъ $R.Gd$ на амины не останавливается на замѣщеніи *одного атома* водорода въ группѣ NH_2 радикаломъ R, такъ что, большей частью, является смѣсь неизмѣненнаго первичнаго амина съ вторичнымъ и третичнымъ аминомъ. Поэтому, для полученія чистаго вторичнаго амина, цѣлесообразно сперва замѣстить одинъ водородъ амидной группы кислотнымъ радикаломъ, напримѣръ, ацетиломъ, и обработать ацетильное соединеніе іодистымъ алкиломъ RJ.

Для приготовленія метиланилина поступаютъ, напримѣръ, слѣдующимъ образомъ: анилинъ кипяченіемъ съ уксусной кислотой переводятъ въ *ацетанилидъ*, $C_6H_5.NHCOCH_3$; въ немъ одинъ водородъ, связанный съ азотомъ, способенъ замѣщаться натріемъ. Затѣмъ, соединеніе $C_6H_5.NNaCOCH_3$ обрабатываютъ іодистымъ метиломъ, благодаря чему образуется *метилацетанилидъ*, $C_6H_5N(CH_3)COCH_3$, который при омыленіи щелочами даетъ монометиланилинъ. Подобно тому, какъ въ жирномъ ряду, и ароматическіе вторичные амины, при взаимодѣйствіи съ азотистой кислотой, легко даютъ нитрозамины, напримѣръ, *нитрозометиланилинъ* $C_6H_5N<{NO \atop CH_3}$. Эти нитрозо-тѣла переходятъ при слабомъ востановленіи въ *гидразины* $C_6H_5N<{NH_2 \atop R}$, тогда какъ сильные возстановители, какъ олово + соляная кислота, отщепляютъ группу NO, и обратно даютъ вторичные амины.

Третичные амины.

285. Чисто ароматическіе третичные амины мало изучены. Примѣромъ является трифениламинъ $(C_6H_5)_3N$, который получается обработкой дифениламина натріемъ и бромбензоломъ; онъ плавится при 127° и уже не обладаетъ основными свойствами.

Смѣшанные жирно-ароматическіе третичные амины, важнѣйшій представитель которыхъ есть *диметиланилинъ*, $C_6H_5N<{CH_3 \atop CH_3}$, могутъ быть приготовлены дѣйствіемъ галоиднаго алкила на анилинъ. Въ

техникѣ принять другой методъ, въ которомъ галоидные алкилы дѣйствуютъ *in statu nascendi*, именно, нагрѣваніе солянокислаго анилина съ алкоголемъ. Изъ соляной кислоты и метиловаго алкоголя образуется хлористый метилъ, который соединяется съ анилиномъ.

Если хлористоводородную соль замѣщеннаго анилина нагрѣвать до 180°, то алкилы снова отщепляются съ образованіемъ анилина и галоиднаго алкила. При еще болѣе сильномъ нагрѣваніи хлористоводородныхъ солей смѣшанныхъ аминовъ алкилы перемѣщаются изъ амидной группы въ бензольное ядро; при этомъ, на основаніи только что сказаннаго, можно допустить, какъ первичную стадію, расщепленіе на хлористый алкилъ и анилинъ:

$$\text{I. } C_6H_5.NH(C_2H_5)HCl = C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.Cl$$

$$\text{II. } C_6H_5.NH_2 + C_2H_5Cl = C_6H_4\begin{cases}NH_2HCl\\C_2H_5\end{cases}.$$

Отсюда станетъ понятно, какимъ образомъ нагрѣваніемъ метиловаго алкоголя и хлористоводороднаго анилина до высокой температуры можетъ образоваться солянокислая соль *p*-толуидина. По этому способу удалось даже получить пентаметиламидобензолъ $C_6(CH_3)_5NH_2$.

Диметиланилинъ и другіе діалкиланилины обладаютъ тѣмъ замѣчательнымъ свойствомъ, что ихъ водородъ въ положеніи пара весьма подвиженъ, т.-е. очень легко можетъ замѣщаться. Такъ, диметиланилинъ реагируетъ легко съ азотистой кислотой, образуя *нитрозодиметиланилинъ* $ON<___>N(CH_3)_2$, если къ солянокислому раствору третичнаго основанія прибавить азотистокислаго натрія. Это нитрозосоединеніе кристаллизуется въ формѣ великолѣпныхъ зеленыхъ пластинокъ; плавится при 85°. Солянокислая соль состоитъ изъ желтыхъ иголъ. При окисленіи хамелеономъ нитрозо-группа можетъ давать группу нитро и, слѣдовательно, образуется *p-нитродиметиланилинъ*, $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\ 1\\NO_2\quad\ \ 4\end{cases}$.

Если кипятить нитрозодиметиланилинъ съ ѣдкимъ натромъ, то амидная группа отщепляется; поэтому получается диметиламинъ и нитрозофенолъ:

$$C_6H_4<^{NO}_{N(CH_3)_2} + H_2O = \underset{\text{нитрозофенолъ.}}{C_6H_4\begin{cases}NO\\OH\end{cases}} + HN(CH_3)_2.$$

Эта реакція можетъ служить для полученія чистаго диметиламина.

Водородъ въ пара-положеніи у диметиланилина можетъ также реагировать еще иначе. Такъ, при дѣйствіи альдегидовъ легко образуется продуктъ конденсаціи:

$$C_6H_5CH\,O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} = C_6H_5\overset{1}{C}H[C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2]_2.$$

Структура этого тѣла вытекаетъ на основаніи его связи съ трифенилметаномъ $CH(C_6H_5)_3$. Изъ фосгена и диметиланилина образуется пара-производное бензофенона $C_6H_5.CO.C_6H_5$:

$$CO\begin{matrix} \diagup Cl\ H\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \\ \diagdown \underline{Cl\ H}\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} = CO\begin{matrix} \diagup C_6H_4.\overset{4}{N}(CH_3)_2 \\ \\ \diagdown C_6H_4.\overset{4}{N}(CH_3)_2 \end{matrix} + 2HCl.$$

кетонъ Михлера.

Четырехзамѣщенныя основанія

286. образуются присоединеніемъ галоидныхъ производныхъ $R.Cl$ къ смѣшаннымъ жирно-ароматическимъ аминамъ и послѣдующей обработкой полученной соли влажной окисью серебра; они имѣютъ характеръ сильныхъ основаній. При нагрѣваніи они расщепляются на алкоголь и третичный аминъ, чѣмъ отличаются отъ жирныхъ аммоніевыхъ основаній (**73**).

Давно уже были попытки расщепить на оптически дѣятельные компоненты четырехзамѣщенныя аммоніевыя основанія съ четырьмя различными группами, значитъ, соединенія типа $NR_1R_2R_3R_4X$ (X = кислотный аніонъ), оптическая дѣятельность которыхъ обусловливалась бы, слѣдовательно, *асимметрическимъ атомомъ азота*. Попе удалось это: онъ перевелъ окись бензилфенилаллилметиламмонія $HO-N\begin{matrix} \diagup CH_2C_6H_5 \\ <\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_3 \end{matrix} \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ въ соль сильно вращающей *r*-камфоросульфоновой кислоты, и ее подвергалъ дробной кристаллизаціи изъ ацетона. Въ этомъ растворителѣ распаденіе на алкоголь и третичное основаніе наступаетъ не такъ легко, какъ въ растворителяхъ съ гидроксильной группой. Такимъ образомъ удалось отдѣлить другъ отъ друга право- и лѣвовращающій компоненты. Какъ можно представлять себѣ положеніе въ пространствѣ валентностей пятиатомнаго азота, это еще не достаточно разъяснено.

Бензиламинъ, $C_6H_5.CH_2NH_2$,

287. является простѣйшимъ аминомъ съ группой NH_2 въ боковой цѣпи. Бензиламинъ можно приготовить съ помощью методовъ, которые примѣняются для аминовъ жирнаго ряда: слѣдовательно, дѣйствіемъ хлористаго бензила на аммiакъ (при этомъ образуются также ди- и трибензиламинъ), присоединеніемъ водорода къ бензонитрилу $C_6H_5.CN$, возстановленіемъ фенилнитрометана и т. д. Не только по способамъ образованія, но и по своимъ свойствамъ онъ вполнѣ примыкаетъ къ первичнымъ аминамъ жирнаго ряда; такъ онъ имѣетъ сильно щелочную реакцію, не образуетъ диазосоединеній и т. д. Бензиламинъ — жидкость съ аммiачнымъ запахомъ, кипитъ при 185°, летитъ съ водяными парами, имѣетъ уд. в. 0.983 при 19° и притягиваетъ на воздухѣ углекислоту; въ водномъ растворѣ имѣетъ сильно щелочную реакцію; слѣдовательно, представляетъ гораздо болѣе сильное основаніе по сравненію съ анилиномъ, у котораго группа NH_2 находится подъ непосредственнымъ вліяніемъ фенила.

Анилиновыя производныя угольной кислоты.

288. Изъ числа очень многихъ, относящихся сюда соединенiй можно разсмотрѣть лишь немногiя.

Фенилуретанъ, $C_6H_5NH.CO.OC_2H_5$, образуется при дѣйствiи хлороугольнаго эфира на анилинъ (249); т. пл. 52°; при перегонкѣ съ P_2O_5 даетъ *фенилизоцiановый эфиръ*, $C_6H_5.N{=}C{=}O$, безцвѣтную жидкость, вызывающую слезы; кипитъ при 166°. Этимъ соединенiемъ иногда пользуются для констатированiя группъ OH или NH_2, такъ какъ при наличности ихъ образуются замѣщенныя уретановъ или мочевины. При обработкѣ водой изъ нихъ образуется *симметричная дифенилмочевина* $CO(NHC_6H_5)_2$, кристаллическое тѣло съ т. пл. 235°.

Извѣстны также производныя анилина, *содержащiя сѣру*, напримѣръ, *фенилгорчичное масло*, $C_6H_5{-}N{=}C{=}S$; т. к. 222°. Оно получается изъ дифенилтiомочевины кипяченiемъ съ соляной кислотой. Эта тiомочевина образуется при нагрѣванiи сѣроуглерода съ анилиномъ:

$$CS_2 + 2H_2NC_6H_5 = H_2S + CS(NHC_6H_5)_2.$$

VI. Промежуточные продукты при возстановленiи нитросоединенiй.

289. Въ жирномъ ряду возстановленiе нитросоединенiй непосредственно приводитъ къ аминамъ; при окисленiи жирныхъ аминовъ алкилы отщепляются (этиламинъ даетъ, напримѣръ, уксусную кислоту и амміакъ). Въ ароматическомъ ряду, напротивъ того, извѣстны промежуточные продукты, которые можно получить какъ при возстановленiи нитросоединенiй, такъ и отчасти при окисленiи ароматическихъ аминовъ. Изъ этихъ тѣлъ здѣсь слѣдуетъ разсмотрѣть только тѣ, которыя производятся отъ нитробензола и анилина, при чемъ нужно замѣтить, что извѣстно очень много продуктовъ замѣщенiя названныхъ простѣйшихъ соединенiй.

Возстановленiе нитросоединенiй въ кислыхъ растворахъ ведетъ къ аминнымъ соединенiямъ, а *щелочныя* возстановляющiя средства даютъ соединенiя, содержащiя два остатка нитробензола. Исходя изъ нитробензола, получаютъ слѣдующiй послѣдовательный рядъ:

1. Нитросоединенiе $C_6H_5.NO_2$ $O_2N.C_6H_5$.
2. *Азоксисоединенiе* $C_6H_5.N{-}{-}N.C_6H_5$ (оба атома N связаны съ O).
3. *Азосоединенiе* $C_6H_5N{=}N.C_6H_5$.
4. *Гидразосоединенiе* $C_6H_5.NH{-}HN.C_6H_5$.
5. Амидосоединенiе $C_6H_5.NH_2$ $H_2N.C_6H_5$.

Азоксибензолъ

получается кипяченiемъ нитробензола съ алкогольнымъ ѣдкимъ кали; онъ полученъ также черезъ окисленiе анилина хамелеономъ въ алкогольномъ растворѣ; кристаллизуется въ блѣдножелтыхъ кристаллахъ съ т. пл. 36°. При нагрѣванiи съ концентрированной сѣрной кислотой онъ перегруппировывается въ *оксиазобензолъ*:

$$C_6H_5.N{-}N.C_6H_5 \ (\text{оба } N \text{ связаны съ } O) \longrightarrow C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH$$

оксиазобензолъ

Напротивъ того, подъ вліяніемъ прямого солнечнаго свѣта образуется соотвѣтствующее орто-соединеніе.

Азоксибензолъ легко подвергается дѣйствію возстановляющихъ веществъ.

Азобензолъ, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_5$.

290. образуется при возстановленіи нитробензола растворомъ хлористаго олова въ избыткѣ ѣдкаго кали или же при перегонкѣ азоксибензола надъ желѣзными стружками. Затѣмъ, онъ получается вмѣстѣ съ азоксибензоломъ при окисленіи анилина хамелеономъ.

Азобензолъ представляетъ собой хорошо кристаллизующееся тѣло оранжевокраснаго цвѣта, которое плавится при 68° и кипитъ при 295°; въ водѣ не растворяется и перегоняется безъ разложенія, а также перегоняется съ водянымъ паромъ. Структурная формула его доказывается тѣмъ, что онъ можетъ возстановлятся въ анилинъ.

Гидразобензолъ, $C_6H_5.NH{-}NH.C_6H_5$.

291. Азобензолъ при возстановленіи цинковой пылью и алкогольнымъ ѣдкимъ кали переходитъ въ гидразобензолъ; съ помощью этого возстановительнаго средства удается также превратить нитробензолъ *непосредственно* въ гидразосоединеніе. Гидразобензолъ — безцвѣтное соединеніе, кристаллическое, плавится при 126°. При болѣе энергичномъ возстановленіи онъ переходитъ въ анилинъ, тогда какъ при окисленіи снова легко превращается въ азобензолъ; послѣднее медленно происходитъ уже подъ вліяніемъ кислорода воздуха; хлорнымъ желѣзомъ также регенерируется азосоединеніе.

Наиболѣе характеренъ для гидразобензола его переходъ въ *бензидинъ*, что совершается уже на холоду при обливаніи сильными кислотами:

$$\langle\ \text{Ꝛ}\ \rangle NH{-}HN\langle\ \text{Ꝛ}\ \rangle H = H_2N\langle\quad\rangle{-}\langle\quad\rangle NH_2.$$

бензидинъ.

Оба бензольныя кольца, такъ сказать, вращаются, и получается діамидодифенилъ, какъ это выходитъ изъ того, что продуктъ реакціи можетъ быть переведенъ въ дифенилъ $C_6H_5.C_6H_5$. Амидныя группы бензидина находятся въ пара-положеніи относительно другъ друга.

При возстановленіи азобензола въ кисломъ растворѣ сразу образуется бензидинъ, для котораго характерна его сѣрнокислая соль, трудно растворимая въ водѣ.

Пара-положеніе амидныхъ группъ бензидина вытекаетъ между прочимъ изъ того, что гидразобензолъ, въ которомъ замѣщены водородные атомы, находящіеся въ пара-положеніи къ группѣ гидразо, не можетъ переходить въ бензидинъ. Такія соединенія однако претерпѣваютъ иногда другое интрамолекулярное превращеніе, такъ наз. *семидинное превращеніе* или полубензидинное превращеніе, при которомъ получаются производныя дифениламина, при чемъ вращается только одно, а не оба бензольныя ядра, напр.:

$$H\langle\ \text{Ꝛ}\ \rangle NH{-}\overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\overset{4}{N}H\cdot COCH_3 \rightarrow H_2N\langle\quad\rangle \overset{1}{N}H\cdot C_6H_4\overset{4}{N}HCOCH_3.$$

Электровозстановленіе нитросоединеній.

292. Электрическій токъ даетъ возможность варіировать давленіе и концентрацію веществъ, вступающихъ подъ вліяніемъ тока въ реакцію, такъ, какъ это не удается инымъ путемъ. Поэтому слѣдуетъ ожидать, что электрическіе методы приготовленія органическихъ соединеній постепенно все больше и больше будутъ находить примѣненіе. Раньше уже были указаны нѣкоторые примѣры его примѣненія для указанной цѣли (**168**); здѣсь умѣстно еще демонстрировать его на электровозстановленіи нитросоединеній.

Но раньше мы ближе посмотримъ, какъ можно измѣнить давленіе и концентрацію. При разсмотрѣніи возстановленія производныхъ пурина (**258**) было указано на то, что, благодаря измѣненію разности потенціаловъ, давленіе, подъ которымъ выдѣляются іоны изъ раствора при разряженіи, въ значительной степени можетъ измѣняться. Примѣнительно къ возстановленію это сводится къ тому, какъ будто бы употреблялись различные возстановительныя средства. Подобно тому, какъ можно заставить какое-нибудь тѣло проходить нѣсколько стадій возстановленія, если дѣйствовать на него все болѣе энергичными возстановителями, то же самое можно произвести путемъ повышенія потенціала на катодѣ.

Что же касается возможности измѣнять концентрацію, то слѣдуетъ указать на тотъ фактъ, что электрическій процессъ происходитъ лишь въ непосредственномъ соприкосновеніи съ электродами. Значитъ, если при данной силѣ тока измѣняется поверхность электродовъ, то число іоновъ, разряжающихся на единицу поверхности, испытываетъ пропорціональное измѣненіе. Слѣдовательно, благодаря выбору электродовъ вполнѣ имѣется возможность измѣнять концентрацію разряжаемыхъ на электродахъ іоновъ. Такимъ образомъ, если „сила возстановленія" зависитъ отъ разности потенціаловъ, концентрація возстановителя опредѣляется плотностью тока (**188**). Поэтому процессы, при которыхъ разряжающіеся іоны должны вступать въ реакцію *другъ съ другомъ*, какъ при синтезѣ двухосновныхъ кислотъ, требуютъ большой плотности тока; напротивъ того, для тѣхъ процессовъ, которые должны совершаться равномѣрно во всѣхъ частяхъ жидкости, желательны большіе катоды, т.-е., незначительныя плотности тока.

Нитросоединенія представляютъ собой фактически вещества, проходящія различныя стадіи возстановленія, прежде чѣмъ достигается конечный продуктъ, аминъ. Поэтому электрическое возстановленіе нитробензола и его производныхъ представляетъ теоретическій и практическій интересъ. Благодаря изслѣдованіямъ Г а т т е р м а н а, Э л ь б с а, Г а б е р а и другихъ удалось вполнѣ понять этотъ процессъ.

Здѣсь прежде всего можно различать первичные и вторичные продукты возстановленія. Первичный процессъ возстановленія протекаетъ такимъ образомъ:

$$C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NO \longrightarrow C_6H_5NHOH \longrightarrow C_6H_5NH_2.$$

нитробензолъ. нитрозобензолъ фенилгидроксиламинъ. анилинъ

Присутствіе нитрозобензола можно узнать съ помощью гидроксиламина, съ которымъ онъ реагируетъ, выдѣляя воду, и даетъ C_6H_5NOH, а послѣднее можно выдѣлить посредствомъ α-нафтола въ формѣ одной азокраски (320). Фенилгидроксиламинъ узнается по тому, что онъ даетъ съ бензойнымъ альдегидомъ трудно растворимый бензилиденфенилгидроксиламинъ:

$$C_6H_5NHOH + \overset{H}{\underset{O}{C}}.C_6H_5 = H_2O + C_6H_5\underset{\diagdown O \diagup}{N - CH}C_6H_5.$$

Въ слабо кисломъ растворѣ (нитробензолъ переводятъ въ растворъ, прибавляя алкоголя, потому что въ разведенной сѣрной кислотѣ онъ мало растворяется) и при быстромъ возстановленіи процессъ протекаетъ, дѣйствительно, почти сполна по вышеуказанной схемѣ; дѣло въ томъ, что выходъ анилина составляетъ около 90% теоретическаго.

Однако, если растворъ сильно кислый, то фенилгидроксиламинъ очень быстро превращается въ *p*-амидофенолъ:

$$C_6H_5NHOH \longrightarrow HOC_6H_4NH_2 \text{ (1,4-амидофенолъ)},$$

который потерянъ для дальнѣйшаго возстановленія. Въ умѣренно кисломъ растворѣ также получается теоретическое количество анилина. Это происходитъ отъ того, что разведенная кислота, хотя и дѣйствуетъ въ смыслѣ только что указаннаго превращенія, но значительно медленнѣе, такъ что при этихъ условіяхъ скорость возстановленія больше, чѣмъ скорость превращенія.

Въ *щелочномъ* растворѣ наступаютъ двѣ другія вторичныя реакціи.

1) При дѣйствіи нитрозобензола на фенилгидроксиламинъ получается азоксибензолъ:

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5\underset{\diagdown O \diagup}{N - N}C_6H_5 + H_2O.$$

азоксибензолъ.

Эта реакція въ присутствіи щелочи протекаетъ гораздо быстрѣе, чѣмъ дальнѣйшее возстановленіе фенилгидроксиламина, такъ что здѣсь анилинъ образуется лишь въ незначительномъ количествѣ; напротивъ того, получаются продукты дальнѣйшаго возстановленія азоксибензола, а именно, главнымъ образомъ, гидразобензолъ.

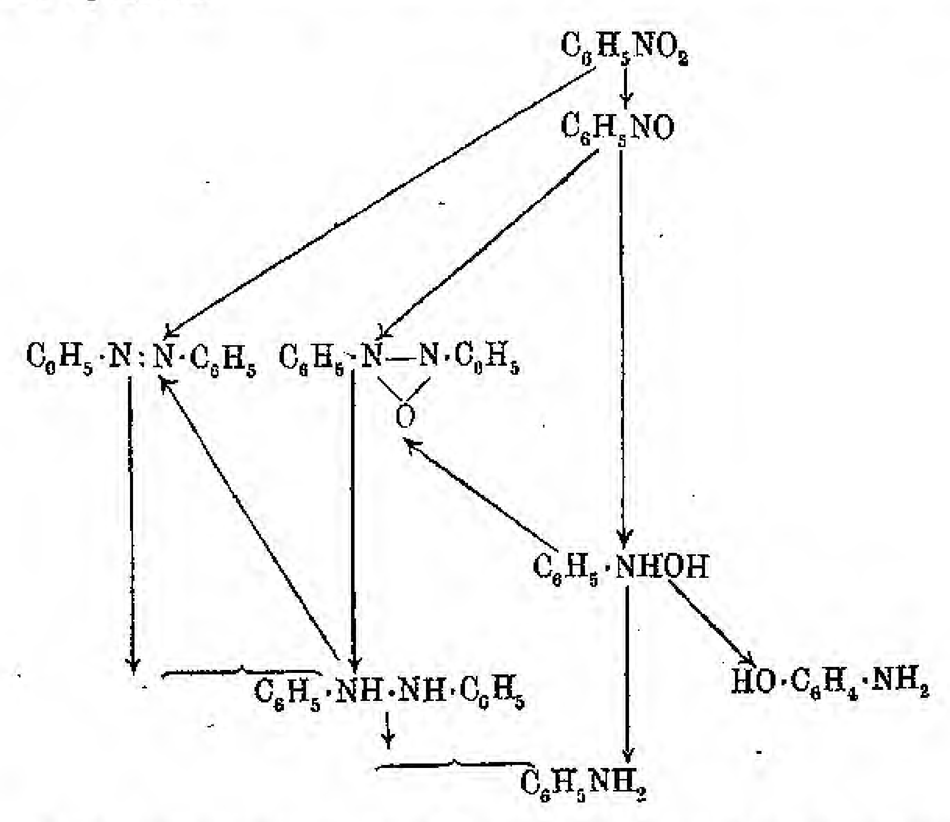
2) Гидразобензолъ съ имѣющимся еще нитробензоломъ быстро превращается въ азобензолъ и азоксибензолъ:

$$3C_6H_5NH.NH.C_6H_5 + 2C_6H_5NO_2 = 3C_6H_5.N{=}N.C_6H_5 +$$
$$+ C_6H_5.\underset{\diagdown O \diagup}{N - N}.C_6H_5 + 3H_2O.$$

На ряду съ этимъ гидразобензолъ въ щелочномъ растворѣ быстро окисляется кислородомъ воздуха въ азобензолъ, такъ что послѣдній можно получить съ очень хорошимъ выходомъ.

Дальнѣйшее возстановленіе гидразобензола въ анилинъ требуетъ значительно болѣе высокаго напряженія катодовъ; такъ, образованіе нитрозобензола и фенилгидроксиламина требуетъ около —0.93 вольта, тогда какъ даже при 1.47 вольта изъ гидразобензола получаются лишь слѣды анилина.

Здѣсь имѣется обзоръ этихъ реакцій; вертикальныя стрѣлки обозначаютъ первичныя электрическія реакціи, косыя стрѣлки — вторичные процессы:



Бамбергеръ показалъ, что и при возстановленіи чисто химическимъ путемъ нитробензолъ проходитъ тѣ же самыя промежуточныя стадіи. Такъ, при дѣйствіи цинковой пыли и воды образуется нитрозобензолъ. Обратно, ему удалось обнаружить тѣ же самыя продукты и при окисленіи анилина.

VII. Фенилъ, связанный съ другими элементами.

Фосфорныя и мышьяковыя соединенія

293. ароматическихъ углеводородныхъ остатковъ извѣстны такія, которыя отвѣчаютъ азо- и амидосоединеніямъ.

Фосфинобензолъ, $C_6H_5PO_2$, не удается приготовить аналогично нитробензолу, именно, дѣйствіемъ метафосфорной кислоты HPO_3 на бензолъ; но можно получить его, дѣйствуя *фенилфосфиновой к.* на ея хлорангидридъ:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + C_6H_5.POCl_2 = 2C_6H_5PO_2 + 2HCl.$$

Фосфинобензолъ представляетъ собой бѣлый, кристаллическій порошокъ, лишенный запаха.

Фенилфосфинъ, $C_6H_5.PH_2$, получается перегонкой *хлористаго фосфенила* $C_6H_5.PCl_2$ съ алкоголемъ въ токѣ CO_2. Онъ представляетъ собой жидкость съ весьма рѣзкимъ запахомъ; его нельзя приготовить возстановленіемъ фосфинобензола.

Фосфобензолъ, $C_6H_5.P:P.C_6H_5$, образуется дѣйствіемъ фенилфосфина на хлористый фосфенилъ:

$$C_6H_5.P\,|\,H_2 + Cl_2\,|\,P.C_6H_5 = C_6H_5.P = P.C_6H_5 + 2HCl.$$

Это — порошокъ блѣдножелтаго цвѣта, нерастворимый въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ. Разведенной азотной кислотой онъ бурно окисляется въ *фосфенилистую* кислоту $OP\begin{cases}C_6H_5\\ -H\\ OH\end{cases}$.

Исходнымъ матеріаломъ для этого и другихъ соединеній фосфора служитъ вышеупомянутый хлористый фосфенилъ, который готовятъ, равно и его гомологи, тридцатичасовымъ нагрѣваніемъ, съ обратнымъ холодильникомъ, ароматическихъ углеводородовъ съ PCl_3 и хлористымъ алюминіемъ.

Арсинобензолъ, $C_6H_5AsO_2$, образуется нагрѣваніемъ *фениларсиновой кислоты* $C_6H_5AsO(OH)_2$, значитъ, путемъ отщепленія воды.

Арсенобензолъ, $C_6H_5As = AsC_6H_5$, образуется при возстановленіи окиси фениларсина, C_6H_5AsO, фосфористой кислотой; онъ кристаллизуется въ видѣ желтоватыхъ иголъ. При окисленіи образуется фениларсиновая кислота $C_6H_5AsO(OH)_2$.

Сравненіе соотвѣтственныхъ соединеній *N*, *P* и *As*.

294. Извѣстны слѣдующіе ряды соединеній:

$C_6H_5NO_2$ нитробензолъ, $C_6H_5N_2C_6H_5$ азобензолъ, $C_6H_5NH_2$ фениламинъ,
$C_6H_5PO_2$ фосфинобензолъ, $C_6H_5P_2C_6H_5$ фосфобензолъ, $C_6H_5PH_2$ фенилфосфинъ,
$C_6H_5AsO_2$ арсинобензолъ, $C_6H_5AsC_6H_5$ арсенобензолъ.

Соединенія перваго ряда можно произвести отъ метакислотъ $HONO_2$, $HOPO_2$, $HOAsO_2$, представляя, что гидроксилъ замѣщенъ фениломъ, съ чѣмъ согласуется также отсутствіе у нихъ кислотнаго характера. Кислота соотвѣтствующая фосфорной и мышьяковой H_3PO_4 и H_3AsO_4, для азота $H_3NO_4 = ON(OH)_3$ *) неизвѣстна. Въ связи съ этимъ стоитъ тотъ фактъ, что нитробензолъ съ водой не даетъ кислоты, а фосфино- и арсинобензолъ, соединяясь съ водой, даютъ фенилфосфиновую и фениларсиновую кислоты $C_6H_5PO(OH)_2$ и $C_6H_5AsO(OH)_2$. Изъ фосфорной кислоты при нагрѣваніи не получается P_2O_3, тогда какъ мышьяковая даетъ As_2O_3. Также точно при нагрѣваніи фенилфосфиновой кислоты не получается обратно фосфинобензолъ, а изъ фениларсиновой кислоты при тѣхъ же условіяхъ снова образуется арсинобензолъ.

Способы образованія соединеній второго ряда также сильно отличаются другъ отъ друга. Впрочемъ, общее у нихъ окраска, которая наиболѣе сильна у азобензола. Нитро- и арсинобензолъ могутъ возстановляться въ азо- и арсенобензолъ; напротивъ того, возстановленіе невозможно у фосфинобензола, значитъ, кислородъ очень прочно связанъ съ фосфоромъ. Азобензолъ можетъ быть переведенъ дѣйствіемъ водорода въ фениламинъ, фосфо- и арсенобензолъ дѣйствіемъ хлора—въ соотвѣтствующія хлористыя соединенія $C_6H_5.PCl_2$ и $C_6H_5AsCl_2$.

Различіе между двумя соединеніями послѣдняго ряда зависитъ отъ сильнаго сродства фосфора къ кислороду. Анилинъ не можетъ окисляться, а фенилфосфинъ очень легко—уже кислородомъ воздуха. При этомъ образуются *фенилфосфинистая кислота*, $C_6H_5PO_2H_2$.

---

*) Кислота, о которой идетъ рѣчь, ортоазотная $NO(OH)_3$ была получена, но существуетъ при низкой температурѣ. *Прим. пер.*

Ароматическія соединенія металловъ.

295. Такія соединенія, кромѣ магнія (**272**), извѣстны только для ртути, олова и свинца. Они имѣютъ меньшее значеніе, чѣмъ соотвѣтствующія соединенія въ жирномъ ряду. Меркурфенилъ, $Hg(C_6H_5)_2$, образуется при обработкѣ бромбензола амальгамой натрія, кристаллизуется и, какъ соотвѣтственныя соединенія жирнаго ряда, проченъ на воздухѣ. При пропусканіи его паровъ черезъ раскаленную трубку, равно какъ отчасти уже при простой перегонкѣ, онъ разлагается на ртуть и дифенилъ.

Если уксуснокислую ртуть нагрѣвать съ бензоломъ до 110°, то образуется $C_6H_5Hg.OCO.CH_3$, т.е. уксуснокислая соль основанія $C_6H_5Hg.OH$, гидрата окиси меркурфенила. Аналогичныя соединенія даютъ гомологи бензола, нитробензолъ и друг.

Бензойная кислота и ея гомологи.

296. Изъ числа разнообразныхъ методовъ, которыми получается бензойная кислота, слѣдуетъ привести наиболѣе употребительные. Бензойная кислота получается:

1) Окисленіемъ всѣхъ ароматическихъ углеводородовъ съ одной боковой цѣпью:

$$C_6H_5.C_nH_{2n+1} \longrightarrow C_6H_5.COOH.$$

Матеріаломъ служитъ большей частью толуолъ, какъ наиболѣе доступный. Впрочемъ, для техническаго полученія подвергаютъ его окисленію не сразу, но превращаютъ сперва въ $C_6H_5.CCl_3$, пропуская хлоръ въ кипящій толуолъ, а затѣмъ нагрѣваніемъ съ водой переводятъ въ бензойную кислоту:

$$C_6H_5C\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\,OH\\H\,OH\\H\,OH\end{matrix} - H_2O = C_6H_5.COOH + 3HCl.$$

Полученная такимъ путемъ бензойная кислота иногда содержитъ немного хлорбензойной к. $C_6H_4Cl.COOH$.

2) Окисленіемъ ароматическихъ алкоголей и альдегидовъ, значитъ, бензиловаго алкоголя $C_6H_5.CH_2OH$, бензойнаго альдегида $C_6H_5.C{\overset{H}{\underset{O}{}}}$, а также алкоголей, альдегидовъ или кетоновъ съ болѣе длинными боковыми цѣпями, короче говоря, всѣхъ соединеній съ одной боковой цѣпью, если она непосредственно связана съ бензольнымъ ядромъ при посредствѣ атома углерода.

3) Введеніемъ нитрильной группы и омыленіемъ полученнаго *бензонитрила*, $C_6H_5.CN$.

Введеніе нитрильной группы можетъ происходить двоякимъ путемъ: a) діазотированіемъ анилина и обработкой діазоніевой соли ціанистымъ каліемъ (**303**); b) перегонкой *K*-соли бензолсульфокислоты съ ціанистымъ каліемъ:

$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3.$$

4) Дѣйствіемъ CO_2, на смѣсь бромбензола и натрія получается бензойнокислый натрій:

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = NaBr + C_6H_5.CO_2Na.$$

5) Вмѣсто CO_2 можно дѣйствовать на бромбензолъ различными производными угольной кислоты; въ этомъ случаѣ образуются тѣла, легко переводимыя въ бензойную кислоту:

a) Бензолъ и фосгенъ, въ присутствіи хлористаго алюминія, реагируютъ такимъ образомъ, что образуется соляная кислота и *хлористый бензоилъ*, хлорангидридъ бензойной кислоты:

$$C_6H_5\boxed{H + Cl}COCl = C_6H_5.COCl + HCl.$$

Хлористый бензоилъ легко превращается подъ вліяніемъ воды въ бензойную кислоту.

b) Если смѣсь бромбензола и хлороугольнаго эфира обработать натріемъ, то образуется эфиръ бензойной кислоты:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ + \end{matrix}\left|\begin{matrix} Br + Cl \\ Na \quad Na \end{matrix}\right| CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CO_2C_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

Бензойная кислота встрѣчается во многихъ природныхъ смолахъ и бальзамахъ; такъ, въ бензойной смолѣ, толуанскомъ и перуанскомъ бальзамахъ. Раньше указано было (**200**), что она находится въ лошадиной мочѣ въ формѣ гиппуровой кислоты. Изъ бензойной смолы, которая прежде являлась важнѣйшимъ источникомъ для добыванія кислоты, еще и теперь получаютъ ее для фармацевтическихъ цѣлей. Эта кислота — твердая, кристаллизуется въ видѣ пластинокъ, плавится при 121.4°, очень легко возгоняется и кипитъ при 250°; она летитъ также съ водянымъ паромъ, такъ что для очищенія ея можно пользоваться дестилляціей съ водянымъ паромъ. Щелочныя соли ея легко растворимы въ водѣ; соли другихъ основаній большей частью растворяются очень трудно.

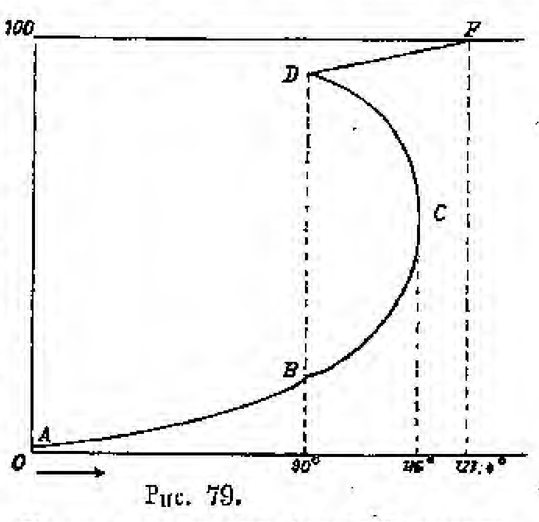


Рис. 79.

Кривая растворимости бензойной кислоты.

Кривая растворимости бензойной кислоты въ водѣ была изучена детально, такъ какъ она представляетъ интересный ходъ (рис. 79): до 90° растворимость довольно быстро возрастаетъ, по мѣрѣ повышенія температуры (отрѣзокъ *AB*). Но при этой температурѣ кислота плавится подъ водой, такъ что образуются двѣ жидкости, одна водная, содержащая 11.2% кислоты (точка *B*) и другая, богатая кислотой, съ 95.88% кислоты (точка *D*). Начиная отъ *B* имѣемъ картину, какъ на рис. 29; взаимная растворимость двухъ слоевъ представлена отрѣзкомъ *BCD*, гдѣ *BC* показываетъ составъ воднаго, *DC*—концентрированнаго слоя: процентныя содержанія обоихъ слоевъ все болѣе и болѣе прибли-

жаются другъ къ другу, по мѣрѣ повышенія температуры; потому что при этомъ бензойная кислота больше растворяется въ водѣ, и обратно вода—больше въ бензойной кислотѣ. При 116° составъ обоихъ слоевъ одинаковъ, т.-е. жидкость снова становится гомогенной.

Если при 90° къ кислотному слою прибавить больше бензойной кислоты, то приходится повышать температуру, чтобы расплавить все: въ такомъ случаѣ направляются по кривой DF, которая оканчивается въ F, точкѣ плавленія чистой бензойной кислоты. Слѣдовательно, DF является вмѣстѣ съ тѣмъ кривой точекъ плавленія кислоты, когда прибавляются возрастающія количества воды.

297. *Хлористый бензоилъ*, $C_6H_5.COCl$, который образуется при дѣйствіи PCl_5 или $POCl_3$ на бензойную кислоту или по **296**,5а, представляетъ жидкость съ непріятнымъ запахомъ, т. к. 194°. Технически получается обработкой бензойнаго альдегида C_6H_5CHO хлоромъ; онъ гораздо устойчивѣе по отношенію къ водѣ, нежели хлористый ацетилъ, такъ какъ послѣдній прямо превращается отъ воды въ уксусную и соляную кислоты, тогда какъ соотвѣтствующее разложеніе хлористаго бензоила при обыкновенной температурѣ происходитъ лишь медленно. Хлористый бензоилъ служитъ иногда для введенія бензоильной группы $C_6H_5.CO$—въ какое-либо соединеніе, что проще всего осуществить по методу, указанному Шоттеномъ и Бауманомъ. Для этой цѣли нужно только взбалтывать вещество съ хлористымъ бензоиломъ въ присутствіи щелочи.

Для приготовленія, напримѣръ, глицерида бензойной к., прибавляютъ къ глицерину, взбалтывая, по немногу ѣдкаго кали и хлористаго бензоила, при чемъ нужно стараться, чтобы жидкость оставалась холодной. Въ концѣ-концовъ, безпрерывно взбалтывая, прибавляютъ ѣдкаго кали до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ хлористаго бензоила.

Ангидридъ бензойной кислоты образуется дѣйствіемъ какой-либо соли бензойной кислоты на хлористый бензоилъ; онъ превращается въ бензойную кислоту только при кипяченіи съ водой; при обыкновенной температурѣ онъ весьма устойчивъ по отношенію къ водѣ.

Образованіемъ *этиловаго эфира бензойной кислоты*, который отличается характернымъ перечнымъ запахомъ, пользуются иногда, какъ реакціей на этиловый алкоголь.

Бензамидъ, $C_6H_5.CONH_2$, получается дѣйствіемъ амміака или углекислаго аммонія на хлористый бензоилъ; онъ образуетъ диморфные кристаллы и плавится при 130°. При ацетамидѣ (**104**) мы видѣли, что водородные атомы амидной группы подъ вліяніемъ отрицательной ацетильной группы оказывались способными замѣщаться металлами. Это наблюдается еще въ большей степени у бензамида. Судя по величинамъ константъ сродства, бензойная кислота, дѣйствительно, является болѣе сильной, нежели уксусная, такъ какъ для уксусной кислоты $K = 0.0018$, а для бензойной $K = 0.0060$.

Серебряное соединеніе бензамида даетъ при обыкновенной температурѣ съ іодистыми алкилами RJ, „*О-эфиръ*" $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}$, *бензимидоэфиръ*, какъ это слѣдуетъ изъ того, что названное соединеніе при дѣйствіи щелочей наряду съ бензойной кислотой образуетъ алкоголь и амміакъ, а не этиламинъ.

Но если Ag-соединеніе реагируетъ съ RJ при 100°, то получается „N-производное" $C_6H_5C\begin{smallmatrix} \diagup NHC_2H_5 \\ \diagdown\diagdown O \end{smallmatrix}$, структура котораго доказывается расщепленіемъ на этиламинъ и бензойную кислоту. Отсюда слѣдуетъ, что серебряное соединеніе при обыкновенной температурѣ имѣетъ иную структуру, нежели при 100° (247).

Бензонитрилъ, $C_6H_5.CN$, способъ образованія котораго былъ указанъ въ **296**,3, и который, впрочемъ, можетъ быть полученъ также подобно жирнымъ нитриламъ (изъ бензамида и P_2O_5), представляетъ собой жидкость съ запахомъ горькихъ миндалей, кипитъ при 191°. Онъ обладаетъ всѣми свойствами жирныхъ нитриловъ.

Гомологи бензойной кислоты.

298. Толуиловыя кислоты $C_6H_4\begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$ образуются окисленіемъ соотвѣтствующихъ ксилоловъ разведенной азотной кислотой; p-толуиловая кислота является на ряду съ другими продуктами при окисленіи нѣкоторыхъ терпентинныхъ маселъ, которыя при этомъ сперва переходятъ въ цимолъ

$CH_3\langle\quad\rangle CH(CH_3)_2$. Въ холодной водѣ эти кислоты очень трудно растворимы.

Изомерна съ ними *фенилуксусная кислота*, $C_6H_5.CH_2.COOH$, которую можно приготовить слѣдующимъ путемъ:

$$\underset{\text{хлористый бензилъ}}{C_6H_5.CH_2Cl} + KCN \longrightarrow \underset{\text{ціанистый бензилъ}}{C_6H_5.CH_2CN} \longrightarrow C_6H_5.CH_2.COOH.$$

Ее легко можно отличить съ помощью окисленія, при которомъ она переходитъ въ одноосновную бензойную кислоту, отъ толуиловыхъ кислотъ, такъ какъ послѣднія окисляются въ двухосновныя *фталевыя кислоты*.

Альдегиды и кетоны.

299. Изъ ароматическихъ альдегидовъ наиболѣе извѣстенъ *бензойный альдегидъ*, $C_6H_5.C\begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix}$; онъ образуется, подобно жирнымъ, окисленіемъ соотвѣтствующаго *бензиловаго алкоголя*, $C_6H_5.CH_2OH$ или перегонкой смѣси бензойнокислаго и муравьинокислаго кальція. Способъ образованія, аналогичный которому не имѣетъ никакого значенія въ жирномъ ряду, здѣсь имѣетъ большую важность даже для техническаго полученія: для этой цѣли *хлористый бензилиденъ*, $C_6H_5.CHCl_2$, нагрѣваютъ съ водой (и немного сѣрной кислоты или извести):

$$C_6H_5.CH\left|\begin{matrix} Cl_2 + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \end{matrix}\right|\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} - H_2O = C_6H_5.C\begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix} + 2HCl.$$

Для приготовленія гомологовъ бензойнаго альдегида можно пользоваться слѣдующими методами:

1) При дѣйствіи хлорощавелеваго эфира на какой-нибудь углеводородъ въ присутствіи хлористаго алюминія образуется эфиръ α-кетонокислоты:

$$R.C_6H_5 + Cl.CO.CO_2C_2H_5 = HCl + R.C_6H_4.CO.CO_2C_2H_5,$$

при омыленіи послѣдняго получается соотвѣтствующая свободная кислота, которая затѣмъ при сухой перегонкѣ, отщепляя CO_2, переходитъ въ альдегидъ:

$$R.C_6H_4.CO.CO_2H = R.C_6H_4.C{}^H_O + CO_2.$$

2) Дѣйствіемъ смѣси CO_2 и HCl на какой-нибудь ароматическій углеводородъ, въ присутствіи $AlCl_3$ и малаго количества полухлористой мѣди, получается альдегидъ. Эта реакція объясняется при допущеніи промежуточнаго образованія хлорангидрида муравьиной кислоты $Cl.OCH$:

$$R.C_6H_5 + Cl.COH = HCl + R.C_6H_4.C{}^H_O.$$

3) Дѣйствіемъ безводной синильной и соляной кислоты на ароматическіе углеводороды. При этомъ, въ качествѣ промежуточныхъ продуктовъ, образуются *альдимы*:

$$C_6H_6 + CNH + HCl = C_6H_5CH{=}NH.HCl$$

солянокислый бензальдимъ

$$C_6H_5CH{=}NH.HCl + H_2O = C_6H_5C{}^H_O + NH_4Cl.$$

Въ природѣ встрѣчается бензойный альдегидъ, связанный въ видѣ глюкозида, въ горькихъ миндаляхъ, а потому онъ называется *масломъ горькихъ миндалей*.

Бензойный альдегидъ представляетъ собой жидкость съ пріятнымъ запахомъ, которая мало растворима въ водѣ, кипитъ при 179° и имѣетъ уд. в. при 15° 1.0504; онъ обнаруживаетъ большинство свойствъ жирныхъ альдегидовъ, легко окисляется уже кислородомъ воздуха (именно, на солнечномъ свѣту), возстановляетъ аммiачный растворъ серебра (образуетъ зеркало), даетъ кристаллическій продуктъ присоединенія съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ, присоединяетъ синильную кислоту, водородъ, образуетъ оксимъ, фенилгидразонъ, и т. д.

При окисленіи нѣкоторыхъ тѣлъ на воздухѣ наблюдается, что кислородъ становится „активированнымъ" и притомъ, какъ оказалось въ ближе изслѣдованныхъ случаяхъ, въ такомъ именно количествѣ, сколько его идетъ на само окисляющееся тѣло. То же самое относится и къ бензойному альдегиду. Если смѣшать его въ стклянкѣ съ водой, индигосульфокислотой и воздухомъ и оставить стоять нѣсколько недѣль, то количество свободнаго кислорода уменьшается; изслѣдованіе показываетъ, что индигосульфокислота потребляетъ столько кислорода, сколько нужно было для образованія получаемой бензойной кислоты. Б а й е р ъ съ вѣроятностью показалъ, что, при этомъ получается въ качествѣ первичнаго продукта гидроперекись бензоила $C_6H_5.{}^{CO}_{H}\}O_2$, которая затѣмъ окисляетъ индигосульфокислоту, при чемъ гидроперекись бензоила возстановляется въ бензойную кислоту.

Поэтому окисленіе бензойнаго альдегида на воздухѣ протекаетъ такъ:

$$C_6H_5COH + O_2 = C_6H_5.{}^{CO}_{H}\}O_2$$

$$C_6H_5.{}^{CO}_{H}\}O_2 + C_6H_5COH = 2C_6H_5COOH.$$

Такое представленіе подтверждается наблюденіемъ Б а й е р а, согласно которому 1 моль инымъ путемъ приготовленной гидроперекиси бензоила сперва растворяется въ 1 молѣ бензойнаго альдегида, но что вскорѣ послѣ этого вся жидкость застываетъ въ твердую массу чистой бензойной кислоты.

Существуютъ также и различія между бензойнымъ альдегидомъ и альдегидами жирнаго ряда. Такъ, съ аммiакомъ не образуется соеди-

нenія, аналогичнаго альдегидамміаку, но тѣло $(C_6H_5CH)_3N_2$, состоящее изъ трехъ молекулъ бензойнаго альдегида и двухъ молекулъ аммiака:

$$3C_6H_5C{}^{H}_{O}+2NH_3 = (C_6H_5CH)_3N_2+4H_2O.$$

Такое соединеніе носитъ названіе *гидробензамидъ*.

Затѣмъ, для ароматическихъ альдегидовъ характерно ихъ отношеніе къ алкогольному ѣдкому кали (см. 117), при этомъ одна молекула окисляется, а другая возстановляется; напримѣръ, изъ бензойнаго альдегида образуется бензойная кислота и бензиловый алкоголь:

$$2C_6H_5C{}^{H}_{O}+KOH = C_6H_5COOK+C_6H_5.CH_2OH.$$

Ароматическіе альдегиды легко конденсируются съ диметиланилиномъ или съ фенолами, образуя производныя трифенилметана:

$$C_6H_5C{}^{H}_{O}+{}^{H}_{H}{}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH} = C_6H_5CH{}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}+H_2O.$$

300. *Ароматическіе кетоны* можно раздѣлить на смѣшанные жирно-ароматическіе и чисто ароматическіе. Наиболѣе извѣстный представитель перваго класса есть *ацетофенонъ*, $C_6H_5.CO.CH_3$, который можно добыть перегонкой смѣси уксуснокислаго и бензойнокислаго кальція, или еще легче дѣйствіемъ хлористаго алюминія на смѣсь бензола и хлористаго ацетила [1]). Ацетофенонъ—кристаллическое тѣло съ пріятнымъ запахомъ, плавится при $+20^0$ и кипитъ при 200^0, въ водѣ мало растворимъ и обладаетъ всѣми свойствами жирныхъ кетоновъ.

Бензофенонъ, $C_6H_5.CO.C_6H_5$, получается сухой перегонкой бензойнокислаго кальція; затѣмъ изъ бензола, хлористаго алюминія и хлористаго бензоила или фосгена. Это чисто ароматическое соединеніе также обладаетъ вполнѣ характеромъ жирнаго кетона. При возстановленіи оно переходитъ въ $C_6H_5CHOH.C_6H_5$, *бензгидролъ*, при чемъ одновременно получается *бензпинаконъ*

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C-C(C_6H_5)_2\\ OH\quad OH\end{matrix}$$

При сплавленіи съ KOH бензофенонъ даетъ бензолъ и бензойную кислоту:

$$\frac{C_6H_5.CO.C_6H_5}{H\ OK} = C_6H_6+C_6H_5.CO_2K.$$

---

[1]) Реакція повторяется также у полиметиленовыхъ углеводородовъ, какъ синтетически полученныхъ, такъ и выдѣленныхъ изъ нефти. Цѣлый рядъ работъ по этому вопросу произведенъ проф. Н. Д. Зелинскимъ и его учениками.

Прим. пер.

Въ то время, какъ относительно синтеза Фриделя-Крафта еще невыяснено, какъ нужно представлять себѣ механизмъ этой реакціи, въ аналогичномъ синтезѣ ароматическихъ кетоновъ найдено удовлетворительное объясненіе. Именно, оказывается, что сперва хлорангидридъ кислоты соединяется съ $AlCl_3$:

$$C_6H_5COCl + AlCl_3 = C_6H_5COCl.AlCl_3.$$

Если затѣмъ прибавить 1 моль бензола, то выдѣляется 1 моль HCl и снова получается кристаллическое соединеніе:

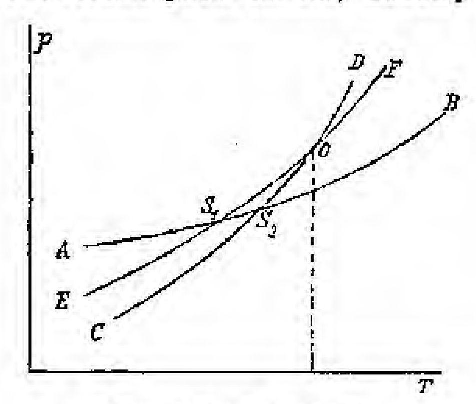
$$C_6H_5.COCl.AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5.AlCl_3 + HCl.$$

Послѣднее соединеніе съ водой количественно даетъ кетонъ:

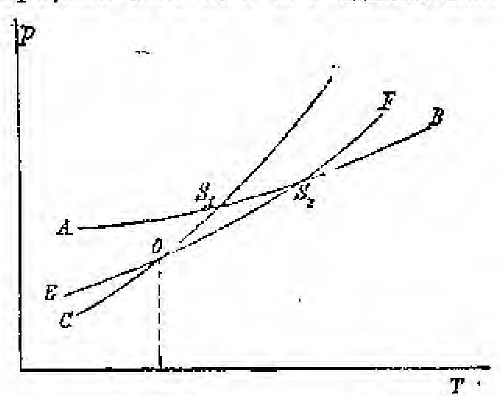
$$C_6H_5.CO.C_6H_5AlCl_3 + nH_2O = C_6H_5.CO.C_6H_5 + AlCl_3.nH_2O.$$

Такимъ образомъ, процессъ протекаетъ въ три стадіи.

Бензофенонъ является въ двухъ видоизмѣненіяхъ, лабильномъ съ т. пл. 27° и стабильномъ съ т. пл. 49°, которыя считаются лишь физически различными, потому что производныя ихъ всѣ одинаковы.



Энантіотропное вещество.
Рис. 80.



Монотропное вещество.
Рис. 81.

Они стоятъ другъ къ другу въ отношеніи *монотропіи*; это значитъ, что метастабильная форма при всѣхъ температурахъ до своей точки плавленія можетъ превращаться въ стабильную, но процессъ оказывается необратимымъ. Это можно объяснить тѣмъ, что точка превращенія двухъ модификацій лежитъ выше точки плавленія метастабильной формы.

На черт. 80 AB должна представлять кривую упругости пара расплавленнаго тѣла, которое имѣетъ одну точку превращенія, CD и EF такія же кривыя для твердаго тѣла въ его двухъ модификаціяхъ: тогда O есть его точка превращенія. Кривая AB должна всегда лежать такъ, что справа въ концѣ концовъ она ниже всего, т. е. имѣетъ наименьшую кривизну. Дѣло въ томъ, что такъ какъ при повышенной тимпературѣ въ концѣ концовъ плавятся всѣ твердыя формы, то жидкая фаза, начиная отъ опредѣленной температуры, должна быть во всякомъ случаѣ самой устойчивой, т. е. имѣть наиболѣе низкую упругость пара. S_1 есть точка плавленія метастабильной модификаціи (ея температура вѣдь выше, чѣмъ точка превращенія), S_2—т. пл. стабильной формы.

Но положеніе AB можетъ быть и такимъ, что S_1 и S_2 лежатъ ниже O (см. черт. 81). Слѣдовательно, въ такомъ случаѣ не можетъ быть достигнута точка превращенія, такъ какъ раньше наступаетъ плавленіе. Тогда метастабильная модификація остается метастабильной до своей точки плавленія; т. е. вещество монотропно, тогда какъ въ обыкновенномъ случаѣ, энантіотропіи, вещество при повышеніи температуры сперва достигаетъ точки превращенія, превращается и затѣмъ плавится.

Оксимы.

301. Изслѣдованіе *оксимовъ ароматическихъ кетоновъ и альдегидовъ* показало у нихъ своеобразные случаи изомеріи. Такъ, напримѣръ, для *бензальдоксими* извѣстны два изомера: *бензантиальдоксимъ*, жидкость, кипящая безъ разложенія, и твердый *бензсинальдоксимъ*, который съ уксуснымъ ангидридомъ легко отщепляетъ воду и переходитъ въ бензонитрилъ:

$$\begin{matrix} C_6H_5C \\ \| \\ N \end{matrix}\left|\begin{matrix} H \\ \\ OH \end{matrix}\right. = C_6H_5.C{\equiv}N + H_2O.$$

Антиальдоксимъ, напротивъ того, даетъ съ уксуснымъ ангидридомъ ацетильное соединеніе.

Что касается кетоксимовъ $R.CNOH.R'$, то опытъ показалъ, что для нихъ не наблюдается изомеровъ, если $R{=}R'$, но что регулярно являются два изомера, если R и R' неодинаковы. Бензофеноноксимъ и его производныя представляютъ въ этомъ отношеніи убѣдительное доказательство.

Бензофенноксимъ, $\underset{\underset{NOH}{\|}}{C_6H_5.C.C_6H_5}$, несмотря на тщательные поиски изомерной формы, извѣстенъ только въ одной модификаціи. Но разъ въ фенильной группѣ происходитъ замѣщеніе одного атома H, то получаются два изомерныхъ оксима. Это имѣетъ мѣсто, напримѣръ, у *монохлор-* и *монобромбензофенона* $C_6H_5.CO.C_6H_4Cl(Br)$, затѣмъ у *толилфенилкетона* $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5$, *анизилфенилкетона* $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_5$ и у многихъ другихъ.

Послѣ нѣкоторыхъ напрасныхъ попытокъ наглядно представить эту изомерію обыкновенными структурными формулами оказалось, что стереохимическое представленіе **Вернера** и **Ганча** хорошо можетъ объяснить эти факты: три единицы сродства азота направлены по тремъ угламъ тетраэдра, и притомъ такъ, что самъ атомъ азота находится въ четвертомъ углу (рис. 82). Если азотъ, какъ въ нитрилахъ, связанъ съ углеродомъ тремя единицами сродства, то получается конфигурація (рис. 83), которая не допускаетъ возможности стереоизомеріи. Опытъ учитъ также, что изъ всѣхъ безчисленныхъ нитриловъ, которые только извѣстны, ни одинъ не встрѣчается въ двухъ изомерныхъ формахъ.

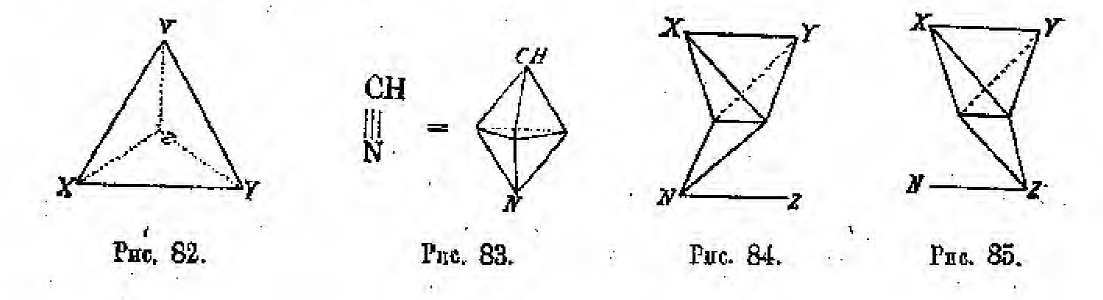


Рис. 82. Рис. 83. Рис. 84. Рис. 85.

Иное дѣло, если атомъ азота связанъ съ углеродомъ двумя единицами сродства; въ этомъ случаѣ возможны двѣ изомерныя формы, (рис. 84 и 85), которыя проще можно представить такъ:

$$\begin{matrix} X-C-Y \\ \| \\ N-Z \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} X-C-Y \\ \| \\ Z-N \end{matrix}$$

Въ то же время отсюда видно, что неодинаковая конфигурація такого рода тѣлъ возможна только въ томъ случаѣ, если X и Y различны, такъ какъ въ противномъ случаѣ получаются тождественныя фигуры.

Можно также рѣшить, *какую* конфигурацію долженъ имѣть каждый изъ двухъ изомеровъ. Въ двухъ возможныхъ комбинаціяхъ бензальдоксима

$$\begin{matrix} \text{I syn} \\ C_6H_5-C-H \\ \| \\ NOH \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} \text{II anti} \\ C_6H_5-C-H \\ \| \\ OHN \end{matrix},$$

H и OH въ I направлены другъ къ другу, во II—удалены другъ отъ друга. Въ этомъ нужно видѣть причину, почему одинъ альдоксимъ (syn) легко отщепляетъ молекулу воды, тогда какъ другой (anti) этого не обнаруживаетъ. Поэтому для одного принимаютъ конфигурацію syn I, для другого конфигурацію anti II.

Конфигурацію кетоксимовъ можно опредѣлить на основаніи Бекмановской перегруппировки (112), какъ поясняетъ слѣдующій примѣръ: для анизилфенилкетона извѣстны два изомерныхъ оксима: одинъ плавится при 137°, другой при 116°. Вслѣдствіе перегруппировки Бекмана изъ выше плавящагося оксима образуется ***анилидъ анисовой кислоты***, изъ нижеплавящагося—***анизидъ бензойной кислоты***. По этой причинѣ первый долженъ имѣть конфигурацію I, послѣдній—конфигурацію II:

$$\begin{matrix} \text{I} \\ CH_3O.C_6H_4.C.C_6H_5 \\ \| \\ NOH \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} \text{II} \\ CH_3O.C_6H_4.C-C_6H_5 \\ \| \\ HON \end{matrix}$$

Въ I OH и C_6H_5 стоятъ по сосѣдству и при перегруппировкѣ обмѣниваются своими мѣстами; благодаря этому получается:

$$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4-C-OH \\ \| \\ NC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4-CO \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix},$$

т.-е. анилидъ анисовой кислоты $CH_3O.C_6H_4.CO_2H$.

Въ II анизилъ ($CH_3OC_6H_4$—) и OH находятся въ непосредственной близости другъ къ другу и слѣдовательно, мѣняютъ мѣста, вслѣдствіе чего

$$\begin{matrix} HO-C-C_6H_5 \\ \| \\ CH_3O.C_6H_4N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O=C-C_6H_5 \\ | \\ CH_3OC_6H_4NH \end{matrix}$$

получается анизидъ бензойной кислоты.

Діазосоединенія и гидразины.

302. Діазосоединенія ароматическаго ряда, открытыя Гриссомъ въ 1860 г., представляютъ не только теоретическій интересъ,

но и громаднѣйшее значеніе для техники анилиновыхъ красокъ. Между тѣмъ какъ въ жирномъ ряду только нѣкоторыя амидосоединенія (201) удается перевести въ диазосоединенія, это можно производить со всѣми первичными ароматическими аминами; свойство давать диазосоединенія являются характернымъ для ароматическихъ аминовъ.

Всѣ диазосоединенія заключаютъ въ себѣ комплексъ $-N_2-$. Ганчъ раздѣлилъ ихъ на двѣ главныя группы:

I. Соединенія съ структурной формулой $\begin{matrix} Ar.\,N.X \\ \| \\ N \end{matrix}$ (Ar=фенил, C_6H_5 съ его гомологами и производными). Это *диазоніевыя соли*, имѣющія характеръ аммоніевыхъ солей.

II. Соединенія съ структурной формулой $Ar.N{:}N.X$; это—*диазосоединенія*, съ характеромъ, подобнымъ азо-соединеніямъ. Они могутъ существовать въ двухъ стереоизомерныхъ модификаціяхъ:

1. Соединенія съ пространственной формулой $\begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ X.N \end{matrix}$; *синдиазосоединенія*. Они очень непостоянны и только въ отдѣльныхъ случаяхъ могутъ быть выдѣлены.

2. Соединенія съ пространственной формулой $\begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ N.X \end{matrix}$; *антидиазосоединенія*; эти оказываются постоянными.

Изъ этихъ двухъ группъ первая гораздо болѣе важная. Правда, диазоніевыя соединенія сами по себѣ имѣютъ лишь небольшое значеніе и большей частью не изолируются, какъ таковыя.

Важное значеніе ихъ для химіи ароматическихъ соединеній заключается въ разнообразныхъ превращеніяхъ, благодаря которымъ, исходя изъ диазоніевъ, получили очень много новыхъ соединеній.

Диазоніевыя соединенія образуются при дѣйствіи азотистой кислоты на соли ароматическихъ аминовъ:

$$\underset{\text{азотнокислый анилинъ}}{C_6H_5.NH_2.HNO_3} + HNO_2 = 2H_2O + \underset{\text{азотнокислый бензолдиазоній.}}{C_6H_5.N_2.NO_3}$$

Обыкновенно реакцію производятъ такимъ образомъ, что растворъ $NaNO_2$ (возможно точно одну молекулу) прибавляютъ по каплямъ къ раствору одной молекулы соли амина, который кромѣ того содержитъ еще одинъ эквивалентъ свободной минеральной кислоты, при чемъ слѣдуетъ поддерживать возможно низкую температуру раствора, подбрасывая кусочки льда, потому что диазоніи легко разлагаются. Такимъ образомъ получаютъ растворъ диазоніевой соли.

Для приготовленія соли, напримѣръ, *хлористоводородной соли фенилдиазонія, въ твердомъ состояніи*, солянокислый анилинъ можно растворить въ алкоголѣ и небольшомъ количествѣ концентрированной соляной кислоты и прибавлять сюда амилнитрита, тогда HCl-соль выдѣляется въ видѣ кристалловъ. Соли діазоніевъ въ твердомъ видѣ крайне взрывчаты, а потому требуютъ очень большой осторожности при обращеніи, тогда какъ водный растворъ совершен-

но безопасенъ. Поэтому въ большинствѣ случаевъ избѣгаютъ выдѣлять ихъ въ твердомъ видѣ, что совершенно не нужно для употребленія ихъ въ дальнѣйшихъ превращеніяхъ.

Вышеуказанная структурная формула діазоніевыхъ солей вытекаетъ на основаніи слѣдующихъ соображеній; прежде всего нужно указать, что група $-N_2X-$ связана только съ однимъ атомомъ углерода бензольнаго ядра. Дѣло въ томъ, что при всѣхъ превращеніяхъ діазоніевъ образуются только такія тѣла, которыя вмѣсто указанной групы содержатъ въ себѣ замѣщающую групу, связанную съ *однимъ* углеродомъ ядра, какъ это мы увидимъ позже.

Група $C_6H_5.N_2$ ведетъ себя во многихъ отношеніяхъ аналогично щелочному іону и притомъ, собственно, какъ аммоній-іонъ. Ея соли съ сильными минеральными кислотами обнаруживаютъ нейтральную реакцію, подобно KCl и NH_4Cl. Напротивъ того, углекислыя соли въ силу гидролиза имѣютъ щелочную реакцію, подобно углекислымъ щелочамъ. Судя по электропроводности, хлористоводородныя и другія соли діазонія расщепляются на іоны такъ же сильно, какъ и KCl и NH_4Cl. Далѣе, извѣстны желтаго цвѣта трудно растворимыя въ водѣ комплексныя соли фенилдіазонія и его гомологовъ съ $PtCl_4$ и $AuCl_3$—$(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4$ и $(C_6H_5.N_2Cl)AuCl_3$, аналогичныя соотвѣтствующимъ щелочнымъ солямъ. Слѣдовательно, въ соляхъ діазонія, какъ и въ аммонійныхъ соединеніяхъ нужно принять пятизначный азотъ, въ качествѣ носителя основныхъ свойствъ.

Поэтому можно ожидать, что водный растворъ окиси фенилдіазонія будетъ имѣть щелочную реакцію. Она получается при обработкѣ воднаго раствора хлористоводородной соли окисью серебра или сѣрнокислой соли эквивалентнымъ количествомъ баритовой воды; дѣйствительно, приготовленный такимъ образомъ растворъ имѣетъ сильно щелочную реакцію и въ началѣ безцвѣтенъ (какъ KOH), но спустя нѣкоторое время осаждаетъ смолистыя хлопья, такъ какъ наступаетъ разложеніе.

Въ такомъ случаѣ возможны двѣ формулы:

$$C_6H_5\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{N}}\equiv N \quad \text{и} \quad C_6H_5N\equiv N.X.$$

Какъ будетъ доказано въ **303**, слѣдуетъ отдать предпочтеніе второй формулѣ.

Гидратъ окиси фенилдіазонія, какъ мы видѣли, сильное основаніе, обнаруживаетъ особенность, совершенно отсутствующую у щелочей. Именно, если соль діазонія влить въ крѣпкій растворъ KOH, то выдѣляется каліевое соединеніе $C_6H_5N_2OK$. Оно образуется не только въ концентрированномъ растворѣ, но и въ разведенномъ. Дѣло въ томъ, что, если смѣшать слабый растворъ окиси фенилдіазонія съ эквивалентнымъ количествомъ ѣдкаго натра, то молекулярная электропроводность смѣси оказывается значительно меньше, чѣмъ сумма электропроводностей смѣшиваемыхъ растворовъ. Значитъ, изъ первоначально имѣющихся іоновъ $[C_6H_5N_2O]' + H^{\cdot}$ и $Na^{\cdot} + OH'$ часть должна перейти въ недиссоціированное состояніе, т.-е. должно произойти образованіе соли.

Такимъ образомъ, на основаніи сказаннаго, окись фенилдіазонія, хотя и имѣетъ сильно щелочную реакцію, должна была бы относиться, какъ кислота. Такъ какъ это не вѣроятно, то Ганчъ допускаетъ, что въ водномъ растворѣ окиси фенилдіазонія существуетъ равновѣсіе между ней и гидратомъ синдіазосоединенія (305):

$$\underset{\text{гидратъ діазонія}}{\begin{matrix} C_6H_5N.OH \\ \vdots \\ N \end{matrix}} \rightleftarrows \underset{\text{гидратъ синдіазосоединенія}}{\begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ HON \end{matrix}}$$

и щелочныя соединенія (соли синдіазосоединеній) производятся отъ послѣдняго.

Превращенія діазоніевыхъ соединеній.

308. Многія превращенія діазоніевъ имѣютъ между собой то общее, что группа—N_2— выдѣляется изъ молекулы въ видѣ свободнаго азота и замѣщается какой-нибудь группой, которая присоединяется къ бензольному ядру одной единицей связи.

Путемъ продолжительнаго изученія этихъ реакцій во многихъ случаяхъ удалось отыскать условія, при которыхъ онѣ протекаютъ почти количественно.

1) *Замѣщеніе группы—N_2—гидроксиломъ* происходитъ при стояніи или нагрѣваніи воднаго раствора соли діазонія:

$$C_6H_5.N_2Cl + HOH = C_6H_5OH + N_2 + HCl.$$

2) *Замѣщеніе оксиалкильной группой—$O.C_nH_{2n+1}$* достигается кипяченіемъ діазо-соли съ алкоголемъ:

$$C_6H_5.N_2.HSO_4 + HOC_2H_5 = C_6H_5OC_2H_5 + N_2 + H_2SO_4.$$

3) *Замѣщеніе группы N_2 водородомъ* происходитъ, въ опредѣленныхъ условіяхъ, также при дѣйствіи алкоголя на діазоніевыя соли. При этомъ изъ алкоголя образуется альдегидъ;

$$\underset{p\text{-нитробензолдіазоній}}{NO_2.C_6H_4.N_2Cl} + C_2H_5OH = \underset{\text{нитробензолъ}}{NO_2.C_6H_5} + N_2 + HCl + \underset{\text{альдегидъ}}{C_2H_4O}.$$

p-діазонійсульфобензоловая к. $\left(C_6H_4<^{SO_3H}_{N=NOH} \right.$ — H_2O или

$\left. C_6H_4<^{SO_3}_{N\equiv N} \right)$, при обработкѣ метиловымъ алкоголемъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, даетъ только сульфобензоловую кислоту, — замѣщеніе діазо-группы водородомъ. Но подъ давленіемъ 30 этм. образуется только анизолсульфокислота, $C_6H_4<^{SO_3H}_{OCH_3}$, т.-е. діазо-группа замѣщается оксиметиломъ.

5) *Обмѣнъ N_2 на галоидъ* совершается при смѣшиваніи раствора хлористаго діазонія съ растворомъ полухлористой мѣди въ концентри-

рованной соляной кислотѣ (Зандмейеръ), или же съ мелко раздробленнымъ порошкомъ мѣди (Гаттерманъ):

$$C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

Полухлористая мѣдь или мелко раздробленная мѣдь дѣйствуютъ здѣсь, повидимому, каталитически; вѣроятно, какъ промежуточный продуктъ, здѣсь является мѣдное соединеніе, которое затѣмъ снова распадается.

Аналогично происходитъ замѣщеніе бромомъ; для приготовленія бромбензола сначала готовится сѣрнокислый фенилдиазоній, который обрабатывается растворомъ бромистаго калія. Если къ этой смѣси прибавить порошка мѣди, то образуется, съ выдѣленіемъ азота, бромбензолъ.

Замѣщеніе іодомъ наступаетъ легко, если растворъ сѣрнокислаго диазонія приливать къ нагрѣтому раствору іодистаго калія. При этомъ мѣдь или полухлористая мѣдь не являются необходимыми.

5) *Обмѣнъ* N_2 *на ціанъ* также гладко происходитъ при дѣйствіи мѣдныхъ соединеній. Въ этомъ случаѣ поступаютъ такимъ образомъ, что растворъ соли диазонія вливаютъ въ растворъ желѣзистосинеродистой мѣди:

$$C_6H_5.N_2.Cl + KCN = C_6H_5.CN + N_2 + KCl.$$

Эта реакція имѣетъ большое значеніе для синтеза ароматическихъ кислотъ, такъ какъ она даетъ нитрилы, которые требуется только омылять.

6) *Другія превращенія* можно производить, напримѣръ, еще дѣйствіемъ сѣроводорода на соли диазонія, отчего получаются продукты, содержащіе сѣру въ бензольномъ ядрѣ. Такъ, напримѣръ, хлористый фенилдиазоній даетъ, при дѣйствіи сѣроводорода, сѣрнистый фенилъ $(C_6H_5)_2S$; значитъ, здѣсь реагируютъ двѣ молекулы соли съ одной молекулой сѣроводорода.

Группа N_2 можетъ замѣщаться также остатками ароматическихъ углеводородовъ: такъ, напримѣръ, при обработкѣ сухого хлористаго фенилдиазонія бензоломъ въ присутствіи небольшого количества $AlCl_3$, получается *дифенилъ*, $C_6H_5.C_6H_5$:

$$C_6H_5.N_2.Cl + H.C_6H_5 = C_6H_5.C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

304. Изъ предыдущаго ясно, что соли диазоніевъ имѣютъ важное значеніе, какъ промежуточные продукты, для приготовленія многочисленныхъ соединеній. Такъ какъ онѣ образуются изъ аминовъ, которые въ свою очередь получаются возстановленіемъ нитросоединеній, то понятно, съ другой стороны, что нитрованіе ароматическихъ тѣлъ должно быть одной изъ употребительнѣйшихъ операцій, что и есть на самомъ дѣлѣ; дѣло въ томъ, что нитро-группа можетъ обмѣниваться черезъ амидо- и диазо-группы почти на всѣ другіе элементы или группы.

Механизмъ превращеній, указанныхъ въ 303, по Ганчу представляется въ слѣдующемъ видѣ: тѣла, о которыхъ идетъ рѣчь, реагируютъ не сами, но сперва изъ нихъ образуется синдиазосоединеніе. Такимъ образомъ, образованіе фенола нужно было бы формулировать такъ:

$$\underset{\text{хлористый диазоній}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ N{\equiv}N \\ | \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ \\ \\ \\ H \end{matrix}} = HCl + \underset{\text{гидратъ окиси синдиазосоединенія}}{\begin{matrix} C_6H_5 & OH \\ | & | \\ N & = N \end{matrix}} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5OH \text{ фенолъ} \\ N{\equiv}N \end{matrix}$$

а образованіе хлорбензола:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & Cl \\ | & & | \\ N{=}N & + & | \\ | & & | \\ Cl & & H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 & Cl \\ | & | \\ N{\equiv}N & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5Cl \\ N{\equiv}N \end{matrix}$$ хлорбензолъ

Реакціи между солями діазоніевъ и алкоголемъ представляются такъ:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ N{=}N \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} OC_2H_5 \\ | \\ H \end{matrix} \longrightarrow \left(\begin{matrix} C_6H_5 & OC_2H_5 \\ | & | \\ N{=} & N \\ Cl{-}H & \end{matrix} \right) \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5{-}OC_2H_5 \\ N{-}N \\ Cl{-}H \end{matrix}$$ образованіе смѣшаннаго эфира

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ N{=}N \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C_2H_5O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5{-}H \\ N{=}N \\ ClOC_2H_5 \end{matrix}$$ расщепленіе на HCl и C_2H_4O (альдегидъ) — образованіе углеводорода.

Такъ какъ приведенныя превращенія нельзя объяснить при помощи другой формулы, указанной въ **302**, $C_6H_5.N{\equiv}N.Cl$, то её приходится отвергнуть.

Синдіазосоединенія однако большей частью весьма непрочны; они очень легко перегруппировываются въ антидіазосоединенія, въ которыхъ фенильная группа и кислотный остатокъ гораздо дальше отстоятъ другъ отъ друга, а потому не могутъ уже соединяться другъ съ другомъ:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & X \\ | & | \\ N{=} & N \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} C_6H_5 & \\ | & \\ N{=} & N \\ & | \\ & X \end{matrix}$$

синдіазо; C_6H_5 и X могутъ соединяться другъ съ другомъ — антидіазо; C_6H_5 и X не могутъ соединяться между собой.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ Ганчу дѣйствительно удалось изолировать эти промежуточные продукты и тѣмъ привести доказательство въ пользу своего взгляда. При діазотированіи *p*-хлоранилина, $ClC_6H_4NH_2$, послѣ прибавленія ціанистой соли, не сразу получается *p*-хлорбензонитрилъ, ClC_6H_4CN, но можно было изолировать желтаго цвѣта соединеніе $ClC_6H_4N_2CN$, которое при соприкосновеніи съ порошкомъ мѣди бурно выдѣляло азотъ и переходило въ нитрилъ. Однако, это ціанистое *p*-хлорсиндіазосоединеніе очень неустойчиво; оно быстро превращается въ изомерное соединеніе (антиформа), по отношенію къ которому мѣдный порошокъ остается совершенно безъ дѣйствія. Такимъ образомъ видно, что стереохимическое представленіе удовлетворительно объясняетъ наблюдаемыя явленія.

Однако можетъ являться вопросъ, нельзя ли разсматривать первичное лабильное ціанистое соединеніе, какъ ціанистый діазоній $\begin{matrix} C_6H_5NCN \\ \| \! | \\ N \end{matrix}$.

Но этого не можетъ быть. Потому что въ такомъ случаѣ ціанистый діазоній долженъ былъ бы относиться, какъ ціанистый калій, значитъ, въ водномъ растворѣ долженъ имѣть щелочную реакцію, проводить электрическій токъ, растворяться въ водѣ и быть безцвѣтнымъ, какъ другія соли діазонія. Однако ничего этого нѣтъ. Напротивъ того, въ ціанистомъ анизолдіазосоединеніи $CH_3OC_6H_4N_2CN$ Ганчъ нашелъ тѣло, которое въ водномъ растворѣ несомнѣнно имѣетъ указанныя свойства, поэтому его можно признать за ціанистый діазоній.

Соли антидiазосоединенiй $\begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ N.OMe \end{matrix}$ при прибавленiи кислотъ очень легко переходятъ въ нитрозамины. При этомъ свободный гидратъ антидиазосоединенiя перегруппировывается слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{matrix} Ar\text{-}N \\ \| \\ N.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Ar.NH \\ | \\ NO \end{matrix}.$$

антидiазогидратъ нитрозаминъ

Оба соединенiя относятся другъ къ другу, какъ кислота и псевдокислота. Антидiазогидратъ показываетъ реакцiи гидроксильной группы и, большей частью, особенно въ растворѣ, крайне непроченъ, такъ какъ очень быстро переходитъ въ свою псевдокислоту (нитрозаминъ), изъ которой щелочами снова регенерируется, и притомъ моментально, соль антидiазосоединенiя.

Нитрозаминъ, соотвѣтственно своей формулѣ безразлично относится къ реагентамъ, дѣйствующимъ на гидраты антидiазонiевъ, къ гидроксильнымъ соединенiямъ; его природа, какъ псевдокислоты, обнаруживается въ томъ, что онъ является неэлектролитомъ съ нейтральной реакцiей, который съ сухимъ амміакомъ не образуетъ амміачной соли (**281**), какъ это дѣлаетъ гидратъ антидiазо-соединенiя.

305. Однако значенiе диазонiевыхъ соединенiй не ограничивается тѣми реакцiями, при которыхъ освобождаются оба атома азота. Напротивъ того, есть также *реакцiи, при которыхъ атомы азота сохраняются въ молекулѣ*. Съ помощью ихъ также получаются важныя соединенiя.

1. Дѣйствiемъ первичныхъ и вторичныхъ ароматическихъ аминовъ на соли диазонiя получаются *диазоамидосоединенiя:*

$$C_6H_5N_2.\boxed{Cl+H}HNC_6H_5 = C_6H_5N_2.NHC_6H_5+HCl$$

диазоамидобензолъ.

Они образуются также при дѣйствiи азотистой кислоты на свободный анилинъ. Эту реакцiю можно представить себѣ такимъ образомъ, что сначала получается гидратъ окиси фенилдиазонiя, который сейчасъ же реагируетъ съ другой молекулой анилина:

$$\text{I.}\quad C_6H_5NH_2+NHO_2 = H_2O+C_6H_5N_2OH.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5N_2\boxed{OH+H}HNC_6H_5 = C_6H_5N{=}N.NHC_6H_5+H_2O.$$

Диазоамидосоединенiя, желтаго цвѣта кристаллическiя вещества, не соединяются съ кислотами. Азотистая кислота въ кисломъ растворѣ переводитъ ихъ въ соли диазонiя:

$$C_6H_5.N{=}N.NHC_6H_5+HNO_2+2HCl = 2C_6H_5.N_2Cl+2H_2O.$$

Характерно для диазоамидосоединенiй ихъ превращенiе въ изомерныя *амидоазосоединенiя*, что происходитъ при нагрѣванiи съ солянокислымъ анилиномъ:

$$C_6H_5N{-}N{-}HN\langle\ \ \rangle H \longrightarrow C_6H_5N{=}N\langle\ \ \rangle NH_2.$$

диазоамидобензолъ амидоазобензолъ

Въ амидоазосоединеніяхъ амидная группа находится въ пара-положеніи къ азогруппѣ; если оно замѣщено, то NH_2 становится въ орто-положеніе. Многія производныя амидоазобензола, какъ и само это тѣло, являются красками (**320**).

Превращеніе диазоамидобензола въ амидоазобензолъ по вышеприведенному уравненію было бы мономолекулярнымъ. Гольдшмидтъ показалъ, что это дѣйствительно такъ. Онъ растворялъ диазоамидобензолъ въ анилинѣ и опредѣлялъ черезъ извѣстные промежутки времени, сколько еще имѣется на лицо диазоамидобензола.

Обыкновенно, когда хотятъ произвести это превращеніе, прибавляютъ солянокислаго анилина; онъ дѣйствуетъ на реакцію только, какъ каталитическій ускоритель; потому что константа скорости возрастаетъ пропорціонально прибавленному количеству анилиновой соли.

Если примѣнялись различныя анилиновыя соли (Гольдшмидтъ бралъ ди-и трихлоруксусную), то ихъ каталитическое вліяніе оказывалось весьма неодинаковымъ; оно было пропорціонально степени іонизаціи солей въ водномъ растворѣ.

Для объясненія можно допустить, что анилиновыя соли, растворенныя въ анилинѣ, распадаются на свободную кислоту и анилинъ (такъ какъ соли съ кристаллизаціонной водой въ водномъ растворѣ теряютъ свою воду), и что свободная кислота въ анилинѣ распадается на іоны въ весьма незначительной степени (такіе растворы проводятъ токъ очень слабо), но пропорціонально степени іонизаціи въ водномъ растворѣ.

2) Съ третичными аминами діазоніевыя соли реагируютъ такъ, что присоединеніе происходитъ въ пара-положеніи въ частицѣ амина, значитъ, образуются амидоазосоединенія:

$$C_6H_5N_2\boxed{Cl+H}C_6H_4N(CH_3)_2 = HCl + C_6H_5N{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2.$$

диметиланилинъ — диметиламидоазобензолъ.

3) Съ фенолами они образуютъ въ присутствіи щелочей аналогичнымъ образомъ *оксиазосоединенія*:

$$C_6H_5.N_2Cl + HC_6H_4OH = C_6H_5N{=}N.C_6H_4OH + HCl.$$

фенолъ — оксиазобензолъ.

Отъ оксиазобензола берутъ начало также важныя краски (**322**).

Гидразины.

306. Важнѣйшимъ соединеніемъ гидразина является *фенилгидразинъ*, $C_6H_5NH.NH_2$, о которомъ не разъ уже было говорено въ жирномъ ряду при альдегидахъ, кетонахъ и сахарахъ.

Онъ образуется при возстановленіи діазоніевыхъ солей. Такъ хлористый фенилдіазоній съ хлористымъ оловомъ (теоретическое количество) въ солянокисломъ растворѣ даетъ солянокислый фенилгидразинъ:

$$C_6H_5N_2Cl + 4H = C_6H_5NH{-}NH_2.HCl.$$

Другой способъ приготовленія состоитъ въ томъ, что переводятъ діазоніевую соль съ помощью сѣрнистокислой щелочи въ соль діазо-

сульфокислоты, которую возстановляютъ цинковой пылью и уксусной кислотой и, наконецъ, кипяченіемъ съ соляной кислотой отщепляютъ сульфо-группу:

I. $C_6H_5.N_2.Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5N{=}NSO_3Na + NaCl$.
Na-соль диазобензолсульфокислоты

II. $C_6H_5N{=}N.SO_3Na + 2H = C_6H_5NH.NH.SO_3Na$.
Na-соль фенилгидразинсульфокислоты

III. $C_6H_5NH.NHSO_3Na + H_2O = C_6H_5NH.NH_2 + NaHSO_4$.
фенилгидразинъ

Такой повидимому сложный методъ оказывается тѣмъ не менѣе на практикѣ простымъ, потому что не приходится изолировать ни одного изъ промежуточныхъ продуктовъ. Достаточно прибавить сѣрнистокислой щелочи къ раствору диазонія, затѣмъ обработать уксусной кислотой и цинковой пылью, отфильтровать отъ избытка послѣдней и фильтратъ разложить дымящей соляной кислотой. При этомъ выдѣляется хлористоводородная соль $C_6H_5NH.NH_2.HCl$, довольно трудно растворимая въ холодной водѣ и почти нерастворимая въ крѣпкой соляной кислотѣ.

Фенилгидразинъ—безцвѣтная маслянистая жидкость, бурѣющая на воздухѣ. При охлажденіи затвердѣваетъ; т. пл. $+17.5$, т. к. 241^0; при кипѣніи подъ обыкновеннымъ давленіемъ наступаетъ незначительное разложеніе; въ водѣ растворяется лишь немного.

Энергичнымъ возстановленіемъ фенилгидразинъ расщепляется на анилинъ и аммiакъ; по отношенію къ окислителямъ онъ очень чувствителенъ; съ щелочнымъ растворомъ мѣди, напримѣръ, даетъ воду, азотъ и бензолъ. Хотя сѣрнокислая соль можетъ снова окисляться окисью ртути въ диазоніевую соль, однако окисленіе, большей частью, идетъ дальше съ выдѣленіемъ азота.

Фенилгидразинъ обладаетъ вполнѣ характеромъ основанія и даетъ хорошо кристаллизующіяся соли.

Формула для фенилгидразина $C_6H_5.NHNH_2$ вытекаетъ на основаніи слѣдующихъ соображеній: при дѣйствіи азотистой кислоты на вторичный аминъ получается соотвѣтствующій нитрозаминъ:

$$C_6H_5.N{<}^{H}_{CH_3} \longrightarrow C_6H_5N{<}^{NO}_{CH_3}.$$

Нитрозаминъ при возстановленіи даетъ *несимметричный фенилметилгидразинъ* $C_6H_5N{<}^{NH_2}_{CH_3}$, который также можетъ быть приготовленъ изъ фенилгидразина. Именно, если дѣйствовать натріемъ на фенилгидразинъ, то одинъ атомъ водорода замѣщается металломъ, а при обработкѣ полученнаго натріеваго производнаго іодистымъ метиломъ образуется метильное соединеніе:

$$C_6H_5NH.NH_2 \longrightarrow C_6H_5N{<}^{NH_2}_{Na} \longrightarrow C_6H_5N{<}^{NH_2}_{CH_3}.$$

Соединенія съ одной ненасыщенной боковой цѣпью.

У г л е в о д о р о д ы.

307. *Стиролъ*, $C_6H_5CH=CH_2$, называемый такъ по нахожденію въ *стираксѣ*, можетъ быть полученъ нагрѣваніемъ коричной кислоты, которая при этомъ отщепляетъ CO_2; получается жидкость съ пріятнымъ запахомъ и съ т. к. 146⁰. При нагрѣваніи или медленно при обыкновенной температурѣ стиролъ переходитъ въ стекловидную массу, *метастиролъ*, полимерное тѣло съ неизвѣстнымъ молекулярнымъ вѣсомъ. Стиролъ обладаетъ способностью къ присоединенію, свойственной тѣламъ съ двойной связью. При обработкѣ его азотной кислотой получается нитросоединеніе, при чемъ группа нитро находится въ боковой цѣпи, *нитростиролъ*, $C_6H_5.CH=CHNO_2$. Структура этого соединенія вытекаетъ изъ того, что оно образуется при конденсаціи бензойнаго альдегида съ нитрометаномъ:

$$C_6H_5\overset{H}{C}\boxed{O+H_2}CHNO_2 = C_6H_5CH{=}CHNO_2+H_2O.$$

Фенилацетиленъ, $C_6H_5.C{\equiv}CH$, можетъ быть полученъ обработкой ѣдкимъ кали продукта взаимодѣйствія PCl_5 съ ацетофенономъ, $C_6H_5.CCl_2CH_3$, или изъ *фенилпропіоловой кислоты*, $C_6H_5.C{\equiv}C.COOH$, нагрѣваніемъ ея мѣдной соли съ водой; фенилацетиленъ показываетъ много аналогичнаго съ ацетиленомъ; напримѣръ, даетъ металлическія соединенія. При растворенiи въ крѣпкой сѣрной кислотѣ онъ поглощаетъ молекулу воды и переходитъ въ ацетофенонъ.

А л к о г о л и и а л ь д е г и д ы.

308. Здѣсь слѣдуетъ назвать только *коричный алкоголь*, $C_6H_5.CH=$ $=CH.CH_2OH$, кристаллическое тѣло, которое въ видѣ эфира находится въ стираксѣ; онъ имѣетъ запахъ гіацинтовъ. При осторожномъ окисленіи онъ даетъ коричную кислоту, при болѣе сильномъ—бензойную кислоту.

Коричный альдегидъ, $C_6H_5.CH=CH.C^{H}_{O}$, образуетъ главную составную часть коричнаго масла, и отсюда можетъ быть изолированъ съ помощью соединенія съ кислой сѣрнистокислой щелочью. Онъ представляетъ собой масло съ пріятнымъ запахомъ и т. к. 246⁰, которое сильными кислотами осмоляется, и съ аммiакомъ даетъ соединеніе $N_2(C_6H_5C_3H_3)_3$, слѣдовательно, въ этомъ случаѣ реагируетъ аналогично бензойному альдегиду.

Ненасыщенныя кислоты.

309. Самая важная изъ нихъ *коричная кислота*, $C_6H_5.CH=$ $=CH.CO_2H$; она встрѣчается въ перуанскомъ и толуанскомъ бальзамахъ и стираксѣ. Синтетически она готовится съ помощью реакціи П е р к и н а: нагрѣваютъ бензойный альдегидъ съ уксуснокислымъ натріемъ, при чемъ уксусный ангидридъ служитъ водоотнимающимъ средствомъ:

$$C_6H_5.\overset{H}{C}\boxed{O+H_2}CH.CO_2Na = \underset{Na\text{-соль коричной к.}}{C_6H_5.CH{=}CH.CO_2Na} + H_2O.$$

Для синтеза П е р к и н а можно примѣнять, съ одной стороны, замѣщенные бензойнаго альдегида, съ другой стороны, гомологи уксусной кислоты и двухосновныя кислоты; такимъ образомъ, съ помощью

этой реакціи возможно приготовить значительное число ненасыщенныхъ ароматическихъ кислотъ.

Коричная кислота можетъ быть получена также дѣйствіемъ *хлористаго бензилидена*, $C_6H_5.CHCl_2$, на уксуснокислый натрій.

Другой синтезъ состоитъ въ слѣдующемъ: малоновая кислота легко конденсируется съ бензойнымъ альдегидомъ въ присутствіи амміака, который дѣйствуетъ, какъ катализаторъ; при этомъ отщепляется $1CO_2$, и въ результатѣ получается коричная кислота:

$$(HO_2C)_2C\boxed{H_2 + O}HC.C_6H_5 = C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Коричная кислота кристаллизуется въ тонкихъ иглахъ, трудно растворяется въ холодной водѣ и плавится при 134^0. Она имѣетъ вполнѣ характеръ тѣлъ съ двойной связью, значитъ, обладаетъ способностью къ присоединенію и возстановляетъ растворъ хамелеона и соды.

Структурная формула ея позволяетъ предполагать два стереоизомера:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - C - H \\ \Vert \\ H - C - CO_2H \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} C_6H_5 - C - H \\ \Vert \\ CO_2H - C - H. \end{matrix}$$

Замѣчательно, что до сихъ поръ извѣстно три коричныя кислоты: обыкновенная, аллокоричная и изокоричная. Поэтому здѣсь оказывается противорѣчіе съ теоріей.

Соединенія съ нѣсколькими одинаковыми замѣщающими группами.

310. Существуетъ большое число производныхъ бензола и его гомологовъ съ нѣсколькими замѣщающими группами. Водородные атомы этихъ углеводородовъ могутъ быть замѣщены какъ одинаковыми, такъ и различными группами. У бензола въ первомъ случаѣ возможны по три изомерныхъ двух- и трехзамѣщенныхъ продуктовъ. У гомологовъ бензола замѣщающія группы могутъ находиться сполна или отчасти въ боковыхъ цѣпяхъ. Такъ, можно представить себѣ слѣдующія изомерныя соединенія $C_7H_6Cl_2$:

I — CH_3; Cl, Cl

II — Cl, CH_3; Cl

III — Cl, CH_3; Cl

IV — Cl; CH_3; Cl

V — Cl; CH_3; Cl

VI — Cl; CH_3; Cl

VII — CH_2Cl; Cl

VIII — CH_2Cl; Cl

IX — Cl, CH_2Cl

X — $CHCl_2$.

Дѣйствительно, изъ большого числа соединеній, которыя возможны по теоріи, многія извѣстны; такимъ образомъ, здѣсь мы встрѣчаемъ широкую область, о которой скажемъ только наиболѣе важное.

И у тѣхъ немногихъ соединеній, которыя мы можемъ здѣсь назвать, было бы нецѣлесообразно каждый разъ доказывать положеніе замѣщающихъ группъ. Вмѣсто этого въ концѣ разсматриваемаго отдѣла будутъ разобраны общіе методы опредѣленія положенія замѣщающихъ группъ.

I. Полисульфокислоты.

311. При нагрѣваніи бензола и его гомологовъ съ дымящей сѣрной кислотой до высокой температуры образуются дисульфо- и трисульфокислоты, обнаруживающія очень большую аналогію съ моносульфокислотами. Бензолъ, обработанный такимъ образомъ, даетъ преимущественно *метадисульфокислоту*. Отъ продолжительнаго нагрѣванія послѣдняя переходитъ отчасти въ парадисульфокислоту.

II. Полигалоидныя соединенія

312. могутъ быть получены прямымъ дѣйствіемъ хлора или брома на ароматическіе углеводороды. Если въ нихъ уже находится одинъ атомъ галоида, то входящій второй занимаетъ главнымъ образомъ пара-положеніе, и въ незначительной мѣрѣ орто-положеніе. *m*-дихлор-(или дибром-) бензолъ получается изъ *m*-динитробензола (**318**) возстановленіемъ въ діаминъ и послѣдующимъ діазотированіемъ. У бензола продолжительнымъ хлорированіемъ удается замѣстить даже всѣ шесть водородовъ; слѣдовательно, получается C_6Cl_6, хлористый углеродъ Julin'а, представляющій собой безцвѣтныя иглы съ т. пл. 229°. Напротивъ того, въ толуолѣ невозможно замѣстить всѣ водороды хлоромъ; здѣсь дошли только до $C_6HCl_4.CCl_3$ или $C_6Cl_5.CHCl_2$, такъ какъ дальнѣйшее хлорированіе влечетъ за собой расщепленіе молекулы. Аналогичное явленіе находимъ и въ жирномъ ряду.

Для приготовленія полигалоидныхъ производныхъ гомологовъ бензола можно примѣнять тѣ же самые методы, которые служатъ для приготовленія моногалоидныхъ соединеній (**272**). Если желаемъ, напримѣръ, замѣстить только водороды метильной группы, то нужно дѣйствовать хлоромъ или бромомъ при повышенной температурѣ; послѣдовательно получаются $C_6H_5CH_2Cl$—*хлористый бензилъ*, $C_6H_5.CHCl_2$—*хлористый бензилиденъ* и $C_6H_5.CCl_3$—*треххлористый бензилъ*. Если же хлорированіе должно происходить только въ ядрѣ, то заставляютъ дѣйствовать хлоръ при обыкновенной температурѣ въ присутствіи небольшого количества іода. Если же, наконецъ, хотятъ приготовить соединеніе, напримѣръ, $C_6H_4Cl—CH_2Cl$, то нужно послѣдовательно примѣнять оба метода.

Хлористый бензилиденъ (т. к. 206°) и *трехлористый бензилъ* (т. к. 213°) имѣютъ техническое значеніе. Мы уже видѣли, что первый примѣняется для приготовленія бензойнаго альдегида (**299**), а послѣдній для полученія бензойной кислоты (**296**).

Извѣстны также продукты присоединенія хлора и брома къ бензолу и нѣкоторымъ изъ гомологовъ; для бензола имѣется $C_6H_6Cl_6$ и $C_6H_6Br_6$ *гексахлор-* и *гексабромбензолъ*. Оба получаются дѣйствіемъ избытка галоида на бензолъ на солнечномъ свѣту; соединеніе хлора существуетъ въ двухъ изомерныхъ формахъ.

III. Многоатомные (*многозначные*) фенолы.

Какъ выше замѣчено, фенолъ легче подвергается окисленію, нежели бензолъ. Еще въ большей степени это касается многозначныхъ феноловъ; многіе изъ нихъ въ щелочномъ растворѣ являются даже энергичными возстановителями.

Двухатомные фенолы.

313. Орто-соединеніе находится во многихъ смолахъ и носитъ названіе *пирокатехинъ*; его можно получить сплавленіемъ орто-фенолсульфокислоты къ ѣдкимъ кали. Пирокатехинъ кристаллизуется и легко растворимъ въ водѣ (т. пл. 104°). Щелочной растворъ его окрашивается подъ вліяніемъ кислорода воздуха сначала въ зеленый цвѣтъ, а затѣмъ въ черный. Водный растворъ выдѣляетъ изъ азотнокислаго серебра металлическое серебро уже при обыкновенной температурѣ; хлорное желѣзо даетъ зеленое окрашиваніе. Монометиловый эфиръ $C_6H_4<^{OCH_3\ 1}_{OH\ \ \ 2}$ пирокатехина носитъ названіе *гваяколъ* и находится въ буковомъ дегтѣ.

Резорцинъ, мета-диоксибензолъ, $C_6H_4<^{OH\ 1}_{OH\ 3}$, технически готовится сплавленіемъ съ KOH *m*-фенилендисульфокислоты

$$C_6H_4<^{SO_3H\ 1}_{SO_3H\ 3};$$

хлорное желѣзо вызываетъ темнофіолетовое окрашиваніе; съ бромной водой образуется трибромрезорцинъ. Резорцинъ кристаллизуется, самъ по себѣ безцвѣтенъ, но на воздухѣ быстро буръетъ; легко растворяется въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ.

Для *гидрохинона*, *p*-диоксибензола, особенно характерно то, что при окисленіи онъ переходитъ въ хинонъ, $C_6H_4O_2$ (1,4), причемъ отдаетъ два атома водорода; обратно послѣдній возстановленіемъ легко можетъ быть превращенъ въ гидрохинонъ. Благодаря своимъ возстановительнымъ свойствамъ онъ находитъ примѣненіе въ фотографіи, въ качествѣ проявителя. Отъ амміака онъ окрашивается въ краснобурый цвѣтъ, образуя сложныя соединенія; подобно своимъ изомерамъ, онъ легко растворяется въ водѣ.

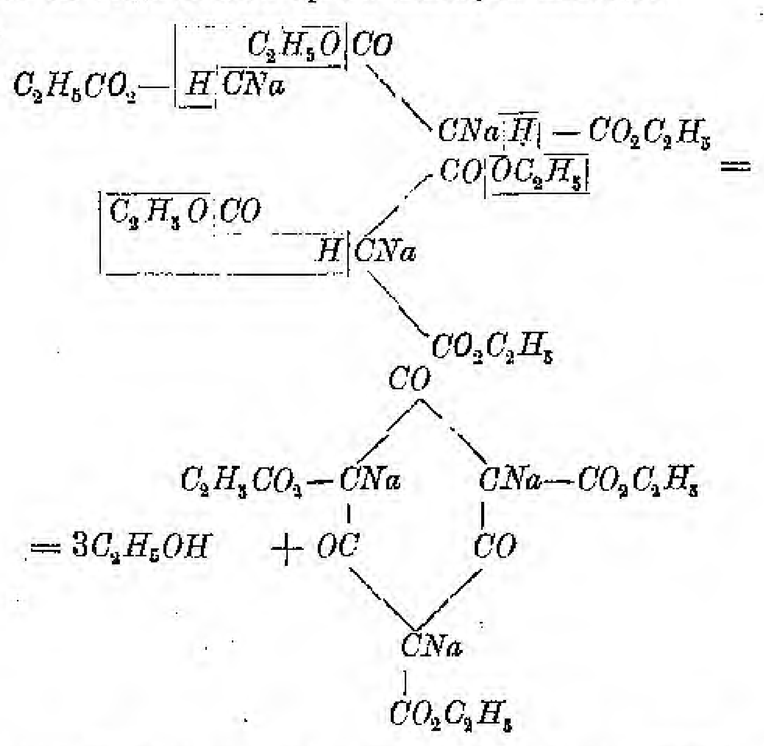
Трехатомные фенолы.

314. *Пирогаллолъ*, $C_6H_3\begin{cases}OH\ 1\\OH\ 2\\OH\ 3\end{cases}$, получается нагрѣваніемъ галловой кислоты, которая при этомъ отщепляетъ CO_2:

$$C_6H_2(OH)_3CO_2H = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Пирогаллолъ (т. пл. 132°) кристаллизуется и легко растворимъ въ водѣ; въ щелочномъ растворѣ является сильнымъ возстановителемъ, напримѣръ, легко поглощаетъ изъ воздуха кислородъ (съ бурымъ окрашиваніемъ) и употребляется для этой цѣли въ газовомъ анализѣ. Однако, при такомъ окисленіи въ нѣкоторыхъ условіяхъ образуется немного окиси углерода; пирогаллолъ служитъ проявителемъ въ фотографіи.

Флороглюцинъ, $C_6H_3\begin{cases}OH\ 1\\OH\ 3\\OH\ 5\end{cases}$, симметричный триоксибензолъ, образуется изъ различныхъ смолъ при сплавленіи ихъ съ ѣдкимъ кали; кристаллизуется; отъ хлорнаго желѣза окрашивается въ темнофіолетовый цвѣтъ. Замѣчательный случай образованія его изъ малоноваго эфира открытъ Байеромъ: три молекулы *Na*-малоноваго эфира конденсируются съ выдѣленіемъ трехъ молекулъ алкоголя:



Полученный продуктъ конденсаціи при подкисленіи (при чемъ атомы *Na* замѣщаются водородомъ) даетъ *флороглюцинтрикарбоновый эфиръ*. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали группы ($-CO_2C_2H_5$) замѣщаются водородомъ, и въ результатѣ получается чистый флороглюцинъ.

По вышеприведенной схемѣ флороглюцинъ имѣлъ бы структуру:

```
       CO
      /  \
  H2C    CH2
   |      |
  OC     CO  ,
     \  /
      CH2
```

т.-е. это былъ бы гексаметиленъ, въ которомъ три метиленовыя группы (CH_2) замѣщены карбониломъ (CO); его можно было бы назвать *трикетогексаметиленомъ*. Дѣйствительно, оказывается, что флороглюцинъ можетъ реагировать такъ, какъ будто бы онъ имѣлъ указанную структуру; напримѣръ, съ тремя молекулами гидроксиламина онъ даетъ триоксимъ. Однако, съ другой стороны, онъ обнаруживаетъ характеръ фенола, напримѣръ, даетъ съ хлористымъ ацетиломъ трехацетильное производное. Такимъ образомъ, онъ реагируетъ въ двухъ таутомерныхъ формахъ, именно, какъ производное гексаметилена и какъ триоксибензолъ:

$$OH \quad OH$$
$$OH.$$

Слѣдовательно, флороглюцинъ представляетъ замѣчательный случай того что производное бензола *только* въ силу интрамолекулярнаго перемѣщенія атомовъ (водороды гидроксильныхъ группъ) переходитъ въ производное гексаметилена.

Этимъ же объясняется тотъ фактъ, что при обработкѣ флороглюцина (и другихъ феноловъ высшей атомности) ѣдкимъ кали и іодистымъ алкиломъ RJ, R—становится къ углероду, а не къ кислороду; дѣло въ томъ, что въ метиленовыхъ группахъ таутомерной формы водородъ долженъ обладать способностью замѣщаться металлами (203).

Фенолы высшей атомности.

315. Среди нихъ можно назвать *гексаоксибензолъ* $C_6(OH)_6$; его калійное соединеніе $C_6(OK)_6$, такъ наз. *углеокись калія*, образуется при добываніи калія и при лежаніи на воздухѣ пріобрѣтаетъ взрывчатыя свойства; она получается нагрѣваніемъ калія въ струѣ окиси углерода. Значитъ, здѣсь мы имѣемъ прямой синтезъ производнаго бензола. При перегонкѣ надъ цинковой пылью гексаоксибензолъ переходитъ въ бензолъ; гексаоксибензолъ—бѣлаго цвѣта, кристаллизуется и весьма легко окисляется.

IV. Хиноны.

316. Подъ именемъ хиноновъ разумѣютъ вообще тѣла, которыя производятся отъ ароматическихъ двухгидроксильныхъ соединеній, отщепленіемъ двухъ паевъ водорода:

$$\underset{\text{диоксибензолъ}}{C_6H_6O_2} - 2H = \underset{\text{хинонъ.}}{C_6H_4O_2}.$$

Простѣйшій хинонъ есть *бензохинонъ* или просто *хинонъ*. Онъ образуется при окисленіи многихъ парапроизводныхъ бензола, такъ *p-амидофенола*, $C_6H_4\langle{}^{NH_2\ 1}_{OH\ \ 4}$, *сульфаниловой кислоты*, $C_6H_4\langle{}^{NH_2\ 1}_{SO_3H\ 4}$, *p-фенолсульфокислоты* $C_6H_4\langle{}^{OH\ \ 1}_{SO_3H\ 4}$, а также окисленіемъ анилина хромовой кислотой; послѣдній способъ полученія является обычнымъ. Мы уже видѣли, что хинонъ образуется также окисленіемъ гидрохинона (**313**), который самъ, впрочемъ, большей частью готовится возстановленіемъ хинона. Изъ двухъ другихъ диоксибензоловъ пирока-

техинъ (ортодиоксибензолъ) окисленіемъ окисью серебра можетъ быть переведенъ въ непостоянный хинонъ; но для резорцина неизвѣстенъ соотвѣтствующій хинонъ.

Хиноны большей частью окрашены въ желтый цвѣтъ, имѣютъ своеобразный колющій запахъ, перегоняются съ водянымъ паромъ (разлагаясь) и обладаютъ окислительными свойствами.

Структура бензохинона лучше всего выражается слѣдующей схемой:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ CH & & CH \\ \| & & \| \\ CH & & CH \\ & CO & \end{array}$$

Такая формула предполагаетъ, что хинонъ имѣетъ двойную кетонную функцію и двѣ двойныхъ связи. Свойства хинона отвѣчаютъ этому предположенію. Такъ, кетонная функція обнаруживается при дѣйствіи гидроксиламина, при чемъ сначала образуется *хинонмоноксимъ*, а затѣмъ *хинондиоксимъ*:

$$\begin{array}{ccc} & C{=}NOH & \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ HC & & CH \\ & CO & \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{ccc} & C{=}NOH & \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ HC & & CH \\ & C{=}NOH & \end{array}$$

Присутствіе двойныхъ связей опредѣляется способностью къ присоединенію; хинонъ можетъ присоединить четыре атома брома. Такимъ образомъ, на основаніи предыдущаго, хинонъ уже не представляетъ собой собственно производнаго бензола, но пара-дикетонъ дигидробензола:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ HC & & CH \\ & CH_2 & \end{array}$$

317. Замѣчательные хиноны *пентаметилена* образуются черезъ окисленіе гексаоксибензола въ щелочномъ растворѣ. Изъ нихъ можно назвать *кроконовую кислоту* $C_5H_2O_5$, тѣло интенсивно желтаго цвѣта, которое слабыми возстановителями можно перевести въ безцвѣтный продуктъ, который при окисленіи снова дастъ первоначальную кислоту. Кроконовая кислота при окисленіи переходитъ въ *лейконовую кислоту* $C_5O_5+4H_2O$; принимая во вниманіе, что лейконовая кислота образуетъ *пентоксимъ* $(C{=}NOH)_5$, ей приписываютъ структуру

$$\begin{array}{ccc} & CO-CO & \\ OC & & CO+4H_2O. \\ & CO & \end{array}$$

V. Полинитросоединенія.

318. При нитрованіи бензола дымящей азотной кислотой при повышенной температурѣ образуется *метадинитробензолъ*, кристаллизующійся въ видѣ безцвѣтныхъ иголъ съ т. пл. 90°. Такъ какъ онъ можетъ взрывать отъ гремучей ртути, то находитъ приложеніе въ техникѣ взрывчатыхъ веществъ. Продуктъ его возстановленія, *m*-фениленадиаминъ, служитъ для приготовленія анилиновыхъ красокъ. Вмѣстѣ съ метасоединеніемъ въ маломъ количествѣ образуется также ортодинитробензолъ, тогда какъ количество пара-соединенія весьма незначительно. При еще болѣе сильномъ нитрованіи, именно, при нагрѣваніи *m*-динитробензола съ смѣсью азотной и дымящей сѣрной кислоты до 140°, образуется *симметричный тринитробензолъ* (1,3,5).

Подвижность водородныхъ атомовъ и нитро-группъ въ полинитросоединеніяхъ бензола существенно усиливается сравнительно съ нитробензоломъ, у котораго она незначительна; *m*-динитробензолъ, напримѣръ, при окисленіи переходитъ въ *динитрофенолъ*, тринитробензолъ — въ *пикриновую* кислоту или тринитрофенолъ:

NO_2, NO_2 → NO_2, OH, NO_2; NO_2, NO_2, NO_2 → NO_2, NO_2, OH, NO_2.

m-динитробензолъ динитрофенолъ тринитробензолъ пикриновая к.

Что касается нитрогруппъ, то въ орто- и пара-динитробензолѣ одна изъ нихъ, при дѣйствіи этилата или метилата натрія, количественно замѣщается на OC_2H_5 или OCH_3:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right. + NaOCH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\NO_2\end{matrix}\right. + NaNO_2.$$

o- или *p*-

Страннымъ образомъ, у *m*-динитробензола такой обмѣнъ не происходитъ. Далѣе, *o-динитробензолъ* при кипяченіи съ $NaOH$ даетъ нитрофенолъ и при нагрѣваніи съ алкогольнымъ аммiакомъ — *нитранилинъ*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overline{NO_2\ 1 + Na}OH\\NO_2\ 2\end{matrix}\right. = NaNO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right.;$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\ 1\\NO_2\ 2\end{matrix}\right. + HNH_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}\right. + HNO_3.$$

Тринитробутилксилолъ (бутил—третичный) употребляется въ парфюмеріи, благодаря своему сильному мускусному запаху; онъ продается подъ названіемъ *искусственнаго мускуса*.

VI. Многоатомныя амидосоединенія и ихъ производныя.

319. Они готовятся возстановленіемъ полинитросоединеній; такимъ образомъ, изъ непосредственныхъ производныхъ бензола легче всего можно приготовить *метафенилендиаминъ*, $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \; 1 \\ NH_2 \; 3 \end{matrix}$.

Пара-соединеніе легко получить изъ амидоазобензола (**304**), возстановленіемъ оловомъ и соляной кислотой:

$$\begin{matrix} & \vdots\; 1 \quad\quad 4 \\ C_6H_5N = & \vdots\; N.C_6H_4NH_2, \\ + H_2 & \vdots\; H_2 \end{matrix}$$

который при этомъ даетъ анилинъ и *р-фенилендиаминъ*.

Орто-диамины легко реагируютъ съ 1.2 дикетонами, причемъ образуются такъ наз. *хиноксалины*:

$$C_6H_4\begin{matrix} N\,H_2\,O\,\vdots\, CR \\ \vdots \quad\quad\;\; | \\ N\,H_2\,O\,\vdots\, CR' \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} N = CR \\ \quad\;\; | \\ N = CR' \end{matrix}$$ (хиноксалинъ).

Многоатомныя амидосоединенія раздѣляютъ съ многоатомными фенолами легкую окисляемость. Многія изъ нихъ окрашиваются на воздухѣ вслѣдствіе окисленія.

Азокраски.

320. Азопроизводныя многоатомныхъ амидосоединеній примѣняются для крашенія тканей и называются азокрасками; это—азобензолы, въ которыхъ атомы водорода замѣщены амидными группами. Впрочемъ, къ этимъ красящимъ веществамъ причисляютъ также производныя азобензола, въ которыхъ водородъ замѣщенъ гидроксиломъ или сульфогруппой.

Опытъ показалъ, что не всѣ цвѣтныя соединенія способны окрашивать ткани, т.-е. соединяться съ волокномъ окрашиваемой ткани настолько прочно, чтобы они не могли быть удалены треніемъ или отмываніемъ (водой или мыломъ). Только тѣ вещества, которыя обладаютъ указаннымъ свойствомъ, являются красками. Слѣдовательно, нужно различать цвѣтное соединеніе и красящее вещество. Такъ, напримѣръ, азобензолъ, хотя и окрашенъ въ интенсивный оранжевый цвѣтъ, тѣмъ не менѣе это—не краска. Но стоитъ только ввести въ него нѣкоторыя группы атомовъ, которыя сообщаютъ соединенію кислотный или основной характеръ, какъ получается красящее вещество, напримѣръ, амидоазобензолъ. Виттъ высказалъ взглядъ, согласно которому красящая способность вообще зависитъ отъ двухъ факторовъ, а именно, отъ присутствія опредѣленныхъ группъ атомовъ, которыя онъ назвалъ *хромофорами*. Сюда принадлежатъ азо-группа $N = N$, нитро-группа и другія. Если такія тѣла съ хромофорной

групной содержатъ еще — это второй факторъ — группы NH_2—, SO_3H—, CO_2H— или OH—, называемыя *ауксохромными* группами, то мы имѣемъ красящее вещество. Примѣромъ этого служитъ амидоазобензолъ. Далѣе, нитробензолъ содержитъ хромофорную группу нитро, но самъ окрашенъ лишь въ слабожелтый цвѣтъ; напротивъ того, *p*-нитрофенолъ и *p*-нитранилинъ являются красками.

321. Во многихъ случаяхъ достаточно бываетъ только помѣстить въ растворъ краски шелкъ, шерсть и хлопчатобумажную ткань, которыя имѣется въ виду окрасить. Такъ какъ красящее вещество первоначально было растворено въ водѣ и тѣмъ не менѣе промываніемъ водой не удаляется съ волоконъ, то, значитъ, оно должно претерпѣвать измѣненіе. Поэтому допускаютъ, что оно даетъ соединеніе съ составными частями животнаго или растительнаго волокна, и притомъ, нѣчто въ родѣ соли, такъ какъ краски всегда имѣютъ основной или кислотный характеръ. (Доказательство въ пользу этого см. при розанилинѣ).

Напротивъ того, въ другихъ случаяхъ волокно, погруженное въ растворъ краски, не поглощаетъ ея, т.-е. выходитъ изъ нея неокрашеннымъ; неоднократно приходилось наблюдать, что краски, которыя непосредственно могутъ фиксироваться на животномъ волокнѣ (шелкъ, шерсть), не окрашиваютъ растительныхъ волоконъ (хлопчатая бумага). Если тѣмъ не менѣе желательно примѣнить краску и въ этомъ случаѣ, то приходится протравлять волокна, т.-е. на волокнѣ отлагаютъ вещество, способное удерживать краски, не пристающія къ волокну. Вещества, дѣйствующія такимъ образомъ, называются *протравами*; обыкновенно, это—соли слабыхъ основаній или кислотъ, напримѣръ, уксуснокислый алюминій, соли закиси желѣза, соединенія олова (пинкзальцъ), затѣмъ таннинъ и др. Волокнистое вещество помѣщается въ растворъ этихъ солей и послѣ того, какъ оно вполнѣ пропитается имъ, подвергается высокой температурѣ (запаривается). Благодаря этому названныя соли претерпѣваютъ гидролитическое расщепленіе; окись металла [напр., $Al(OH)_3$ или оловянная кислота] въ крайне тонко раздробленномъ состояніи фиксируется на волокнѣ и внутри его, а краска соединяется съ окисломъ въ такъ наз. лакъ, т.-е., нерастворимое соединеніе, которое уже нельзя удалить промываніемъ.

322. Азокраски готовятся дѣйствіемъ хлористаго діазонія на какой нибудь ароматическій аминъ или фенолъ:

$$C_6H_5.N_2\overline{Cl + H}\langle\quad\rangle N(CH_3)_2 = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + HCl$$

хлор. діазоній   диметиланилинъ   диметиламидоазобензолъ.

$$C_6H_5.N_2\overline{Cl + H}\langle\quad\rangle OH = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH + HCl.$$

фенолъ   оксиазобензолъ.

Въ первомъ случаѣ образуются основныя, во второмъ — кислыя краски. Мы видѣли (**304**), что при комбинаціи хлористаго діазонія съ ароматическимъ аминомъ, какъ первичный продуктъ, образуется діазоамидосоединеніе, которое отъ нагрѣванія съ солянокислой солью амина переходитъ въ амидоазосоединеніе. При этомъ образованіи амидо- и оксиазосоединеній всегда пара-водородъ амина или фенола вступаетъ въ реакцію съ хлористымъ діазоніемъ; если же этотъ атомъ замѣщенъ какой-нибудь группой, то образованіе краски или совсѣмъ не происходитъ или же только очень неполно.

323. Для полученія оксиазокрасокъ медленно приливаютъ охлажденный льдомъ растворъ хлористаго діазонія къ *щелочному* раствору фенола или фенолсульфокислоты, при чемъ нужно заботиться, чтобы онъ оставался все время

слабощелочнымъ, такъ какъ иначе освобождающаяся соляная кислота препятствуетъ образованію краски. Спустя нѣкоторое время краска высаливается поваренной солью, вслѣдствіе чего она выдѣляется въ видѣ хлопьевъ, которые съ помощью фильтръ-прессовъ освобождаются отъ воды и высушиваются, или же просто идутъ въ продажу въ видѣ тѣста.

Для приготовленія амидоазосоединеній смѣшиваютъ водный растворъ хлористаго диазонія съ солью анилина и осаждаютъ краску поваренной солью; впрочемъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ реакція наступаетъ только въ алкогольномъ растворѣ.

Простѣйшія азокраски—желтаго цвѣта, кристаллизуются, большей частью нерастворимы въ водѣ и растворяются въ алкоголѣ. Иногда выгодно, вмѣсто самихъ азокрасокъ, примѣнять ихъ сульфокислоты, которыя можно получать обыкновеннымъ путемъ, обработкой крѣпкой сѣрной кислотой.

Отъ введенія алкильныхъ или фенильныхъ группъ, вообще, при увеличеніи молекулярнаго вѣса, цвѣтъ переходитъ черезъ оранжевый и красный въ фіолетовый и синій.

Здѣсь имѣется краткое описаніе нѣкоторыхъ азокрасокъ.

324. *Анилиновая желть* представляетъ собой соль амидоазобензола; она мало употребляется, такъ какъ вытѣснена другими красками желтаго цвѣта. *Хризоидинъ*, діамидоазобензолъ, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3{<}^{NH_2}_{NH_2}$, добывается изъ хлористаго фенилдиазонія и *m*-фенилендіамина. Солянокислая соль его кристаллизуется въ видѣ красноватыхъ иглъ, довольно растворима въ водѣ и прямо окрашиваетъ шелкъ и шерсть, хлопчатую бумагу только съ протравой. *Бисмаркбраунъ*, тріамидоазобензолъ, $H_2N.C_6H_4N{=}NC_6H_3{<}^{NH_2}_{NH_2}$, получается діазотированіемъ одной группы NH_2 въ *m*-фенилендіаминѣ и дѣйствіемъ образующагося діазоніеваго соединенія на другую молекулу этого основанія:

$$\underset{NH_2}{\langle\ \rangle}N:N\overline{|Cl+H|}\underset{NH_2}{\langle\ \rangle}NH_2 = HCl + \underset{NH_2}{\langle\ \rangle}N:N\underset{NH_2}{\langle\ \rangle}NH_2.$$

Уже очень слабый растворъ азотистой кислоты даетъ съ *m*-фенилендіаминомъ бурое окрашиваніе, которое основывается на образованіи бисмаркбраунъ (или близкихъ ему соединеній). Реакція очень чувствительна и можетъ служить для обнаруживанія весьма незначительныхъ количествъ азотистой кислоты (напр., въ питьевой водѣ).

Геліантинъ, диметидамидо-азобензолсульфокислота, получается смѣшиваніемъ воднаго раствора фенилдиазоній-сульфокислоты съ солянокислой солью диметиланилина:

$$HO_3S.C_6H_4.N{=}N\overline{|OH+H|}C_6H_4N(CH_3)_2 =$$
$$= H_2O + HO_3S.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2.$$
геліантинъ

Какъ азокраска, онъ примѣняется мало, напротивъ того, его натріевая соль служитъ индикаторомъ при титрованіи; цвѣтъ раствора этой соли—желтый и переходитъ при подкисленіи въ красный; она называется ***метилоранжъ***.

Резорциновая желтая есть диоксиазобензолсульфокислота,

$$HO_3S.C_6H_4—N=N—C_6H_3<^{OH}_{OH},$$

готовится изъ резорцина и фенилдиазонiйсульфокислоты.

Азокраски расщепляются на амидосоединенiя при энергичномъ возстановленiи оловомъ и соляной кислотой. Такъ, напримѣръ, амидоазобензолъ при такомъ возстановленiи даетъ анилинъ и *p*-фенилендиаминъ:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4.NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2+C_6H_4<^{NH_2\ 1}_{NH_2\ 4}.$$

Въ этой реакцiи имѣется средство опредѣлить конституцiю азокрасокъ и одновременно узнать способъ ихъ приготовленiя.

Если, напримѣръ, сдѣлать это для бисмаркбраунъ, то при возстановленiи оловомъ и соляной кислотой получилась бы смѣсь равнаго числа молекулъ ди- и триамидобензола. Такъ какъ расщепленiе молекулы происходитъ на мѣстѣ двойной связи азогруппы, то отсюда вытекала бы слѣдующая структурная формула для краски:

$$H_2N.C_6H_4—N=N—C_6H_3<^{NH_2}_{NH_2}.$$

Затѣмъ, отсюда можно было бы заключить, что краска образуется диазотированiемъ амидо-группы молекулы диамидобензола и дѣйствiемъ получаемаго диазонiеваго соединенiя на вторую молекулу диамидобензола, какъ на самомъ дѣлѣ показываетъ уравненiе на стр. 331.

Дѣйствiемъ крѣпкой азотной кислоты также удается произвести гладкое расщепленiе азокрасокъ, а именно такимъ образомъ, что взятыя для ихъ приготовленiя диазосоединенiя получаются, какъ таковыя, и скомбинированные компоненты получаются въ видѣ нитросоединенiй:

$$NO_2C_6H_4.N=N.C_6H_4.OCH_3+3HNO_3=$$
$$=\underset{\text{азотнокислый диазонiй}}{NO_2.C_6H_4.N_2.NO_3}+C_6H_3(NO_2)_2OCH_3+2H_2O.$$

VII. Многоосновныя кислоты.

325. Среди многоосновныхъ ароматическихъ кислотъ большое значенiе имѣютъ двухосновныя; онѣ носятъ названiе фталевыхъ кислотъ (отъ на*фтали*на, изъ котораго готовится одна изъ нихъ). Возможны три изомера; всѣ они извѣстны. Какъ для всѣхъ многоосновныхъ кислотъ, такъ и для фталевыхъ можно приготовить нейтральныя и кислыя соли, равно какъ и сложные эфиры, амиды и амидокислоты и т. д. При перегонкѣ съ известью онѣ даютъ бензолъ.

Фталевая кислота.

Ортодикарбоновая кислота бензола $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$ носитъ названіе фталевой кислоты; она получается окисленіемъ ароматическихъ углеводородовъ, у которыхъ двѣ боковыя цѣпи находятся въ орто-положеніи относительно другъ друга, а также ихъ производныхъ, замѣщенныхъ въ боковыхъ цѣпяхъ. Замѣчательно при этомъ то, что хромовая кислота не годится для окисленія, потому что она сполна „сжигаетъ" такія ортосоединенія, т.-е. окисляетъ ихъ въ CO_2 и H_2O. По этой причинѣ примѣняютъ азотную кислоту и хамелеонъ. Въ настоящее время фталевая кислота готовится въ большихъ размѣрахъ, для производства индиго, окисленіемъ нафталина (**370**); для этого нафталинъ нагрѣваютъ съ очень концентрированной сѣрной кислотой. Фталевая кислота—кристаллическое вещество, легко растворимое въ горячей водѣ, алкоголѣ и эфирѣ. Точка плавленія ея не рѣзка, такъ какъ при нагрѣваніи, отдавая легко воду, она переходитъ въ *фталевый ангидридъ*, который возгоняется въ формѣ красивыхъ длинныхъ иголъ:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}COO|H\\CO|OH\end{matrix}\right. - H_2O = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O$$ (ангидридъ фталевой к.).

326. Слѣдовало бы ожидать, что при дѣйствіи PCl_5, аналогично другимъ хлорангидридамъ, образуется хлорангидридъ $C_6H_4\left<\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right.$. Однако этого нѣтъ; *хлорангидридъ фталевой* кислоты имѣетъ структуру $C_6H_4\left<\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\right>O$. Потому что при дѣйствіи бензола и хлористаго алюминія получается соединеніе, имѣющее строеніе:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C\left<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.\\CO\end{matrix}\right>O,$$

фталофенонъ, который былъ приготовленъ изъ *трифенилкарбинолкарбоновой кислоты*:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C\left<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\O|H\end{matrix}\right.\\CO\ |\overline{OH}|\end{matrix}\right. - H_2O = C_6H_4\left<\begin{matrix}C\left<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.\\CO\end{matrix}\right>O$$

трифенилкарбинолкарбоновая к. — фталофенонъ

Въ пользу указанной структуры хлорангидрида фталевой кислоты, кромѣ того, доказательнымъ является тотъ фактъ, что возстановленіемъ (напр., амальгамой Na и водой, или цинкомъ и соляной кислотой), вслѣдствіе замѣщенія атомовъ хлора водородомъ, получается *фталидъ*, структура котораго — $C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop CO}\right\rangle O$; послѣднее вещество при обработкѣ натронной щелочью переходитъ *оксиметилбензойную кислоту:*

$$C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop CO}\right\rangle O + {OH \atop H} = C_6H_4\left\langle{CH_2OH \atop CO_2H}\right. ,$$

откуда слѣдуетъ, что фталидъ представляетъ собой лактонъ, а не діальдегидъ $C_6H_4\left\langle{COH \atop COH}\right.$, какъ можно было бы ожидать, если бы хлорангидридъ фталевой к. имѣлъ формулу $C_6H_4\left\langle{COCl \atop COCl}\right.$.

327. Кислородъ карбонильной группы во фталевомъ ангидридѣ можетъ быть замѣщенъ также еще иначе. При нагрѣваніи съ фенолами и сѣрной кислотой образуются *фталеины*:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO-O}\right\rangle + {H|C_6H_4OH \atop H|C_6H_4OH} = H_2O + C_6H_4\left\langle{\overset{1}{C}{\left\langle{C_6H_4OH\ 4 \atop C_6H_4OH\ 4}\right.} \atop CO}\right\rangle O .$$

ангидридъ фталевой к. фенолфталеинъ.

Простѣйшимъ представителемъ фталеиновъ является *фенолфталеинъ*; это — желтоватый порошокъ, который въ щелочныхъ жидкостяхъ (соотвѣтственно своей фенольной функціи) растворяется и при томъ даетъ превосходное красное окрашиваніе; онъ является чувствительнымъ индикаторомъ въ алкалиметріи. Для *резорцинфталеина* характерна красивая и интенсивная флуоресценція его щелочныхъ растворовъ, которой онъ обязанъ своимъ названіемъ *флуоресцеина*. Такъ какъ по этой флуоресценціи можно узнать даже слѣды названнаго тѣла, то въ образованіи флуоресцеина имѣется чувствительный реактивъ, какъ на фталевый ангидридъ (значитъ и фталевую кислоту), такъ и на резорцинъ. Для этого требуется только нагрѣть до 210° смѣсь резорцина и фталеваго ангидрида, при чемъ, въ качествѣ водоотнимающаго средства, прибавляется хлористый цинкъ. Дѣйствіемъ брома получается тетрабромфлуоресцеинъ $C_{20}H_8Br_4O_5$, красивая краска цвѣта утренней зари, извѣстная подъ названіемъ *эозина*. Структура фталеиновъ доказывается путемъ перевода ихъ въ производныя трифенилметана.

При приготовленіи фенолфталеина, въ качествѣ побочнаго продукта, образуется нерастворимое въ щелочи вещество, которое по изслѣдованіямъ Р. Мейера имѣетъ формулу I:

I. $C_6H_4 \langle {}^{1}C \langle {C_6H_4^2 \atop C_6H_4^2} \rangle O \;\; \rangle O \; CO$ или

$$\text{I: } C_6H_4 - CO, \; C - O \;(\text{структурная формула})\qquad \text{II: } C_6H_4 - CO, \; C - O,\; HO \ldots OH \;(\text{структурная формула})$$

при чемъ, значитъ, оба остатка фенола въ своихъ орто-положеніяхъ конденсируются съ ангидридомъ фталевой кислоты. Это соединеніе, названное *флуоранъ*, содержитъ группировку атомовъ C, C, C, C, C, O (кольцо), т.-е ядро пирона. Р. Мейеръ показалъ, что многія вещества, содержащія это ядро, флуоресцирують. Такимъ образомъ, какъ онъ доказалъ, флуоресценнъ есть диокси-производное флуорана (формула II). См. также. **366**.

328. *Фталимидъ*, $C_6H_4\langle {CO \atop CO} \rangle NH$, благодаря изслѣдованіямъ Габріеля, пріобрѣлъ значеніе для синтеза первичныхъ аминовъ, въ алкильной группѣ которыхъ произошло замѣщеніе водорода.

Получаютъ его пропусканіемъ сухого аммiака черезъ нагрѣтый фталевый ангидридъ. Имидный водородъ фталимида способенъ замѣщаться металломъ; калійное соединеніе выдѣляется, напримѣръ, отъ прибавленія KOH къ алкогольному раствору имида. Если на калійное соединеніе дѣйствовать галоидным алкиломъ, то металлъ замѣщается алкиломъ; изъ продукта реакціи кислоты или щелочи отщепляютъ при нагрѣваніи первичный аминъ, совершенно свободный отъ вторичнаго или третичнаго амина:

$$C_6H_4\langle {CO \atop CO} \rangle N \boxed{K + Br} C_nH_{2n+1} \longrightarrow C_6H_4\langle {CO \atop CO} \rangle N.C_nH_{2n+1} \longrightarrow$$

К-фталимидъ

$$\longrightarrow C_6H_4\langle {COOH \atop COOH} + NH_2.C_nH_{2n+1}.$$

Одинаковыя реакціи можно производить также съ замѣщенными галоидными алкилами, напримѣръ, съ бромистымъ этиленомъ CH_2Br — — CH_2Br, при чемъ получается *бром-этиламинъ* $H_2N.CH_2 - CH_2Br$; съ бромгидриномъ гликоля $CH_2Br - CH_2OH$ образуется *оксиэтиламинъ* $H_2N.CH_2 - CH_2OH$.

Какъ дальнѣйшій примѣръ, можно еще указать синтезъ *орнитина* (**200**). К-фталимидъ заставляютъ реагировать съ бромистымъ триметиленомъ:

$$C_6H_4\langle {CO \atop CO} \rangle NK + Br.CH_2.CH_2.CH_2Br \longrightarrow C_6H_4\langle {CO \atop CO} \rangle N.CH_2.CH_2CH_2Br.$$

Продуктъ обрабатываютъ *Na*-малоновымъ эфиромъ, при чемъ образуется $C_6H_4<{CO \atop CO}>N.CH_2.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$; въ этомъ соединеніи водородъ, отмѣченный жирнымъ шрифтомъ, можетъ быть замѣщенъ бромомъ. Въ результатѣ послѣ омыленія и отщепленія CO_2 получается

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>N.CH_2.CH_2.CH_2.CBrH.CO_2H.$$

Далѣе *Br* можно замѣстить NH_2, если нагрѣть съ воднымъ аммiакомъ. Послѣ этого нагрѣваніе съ концентрированной соляной кислотой приводитъ къ *орнитину*:

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>N.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}.CO_2H + 2OHH = C_6H_4<{CO_2H \atop CO_2H} + H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H.$$

орнитинъ.

329. Гогеверфъ и ванъ Дорнъ нашли, что при дѣйствіи аммiака на хлористый фталилъ образуется *о-ціанбензойная кислота* $C_6H_4<{CN \atop CO_2H}$. Это образованіе можно объяснить, допуская, как промежуточный продуктъ, *изоимидъ* фталевой кислоты:

$$C_6H_4<{CCl_2 \atop {>O \atop CO}} \longrightarrow C_6H_4<{C=NH \atop {>O \atop CO}} \longrightarrow C_6H_4<{CN \atop CO_2H}.$$

Потому что, хотя самый изоимидъ фталевой кислоты нельзя изолировать, тѣмъ не менѣе удалось приготовить продукты его замѣщенія, дѣйствіемъ первичныхъ аминовъ на хлористый фталилъ.

Изофталевая и терефталевая кислоты, $C_6H_4(COOH)_2$(1,3) и (1,4).

330. *Изофталевая кислота* готовится окисленіемъ ароматическихъ соединеній съ двумя боковыми цѣпями въ мета-положеніи и, кромѣ того, обработкой канифоли азотной кислотой. Она трудно растворима въ водѣ и не можетъ образовать ангидрида.

Терефталевая кислота образуется, между прочимъ, при окисленіи терпентина; въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ она почти нерастворима. При обыкновенномъ давленіи она не плавится, при высокой температурѣ возгоняется безъ разложенія; эта кислота также не образуетъ ангидрида.

Кислоты высшей основности.

331. Извѣстны трех-, четырех-, пяти- и шестиосновныя кислоты. Изъ нихъ заслуживаетъ вниманія гексакарбоновая кислота, *меллитовая*, благодаря ея нахожденію въ *медовомъ камнѣ*, минералѣ, который встрѣчается въ залежахъ бурыхъ углей. Медовый камень представляетъ собой алюминіевую соль меллитовой кислоты $C_{12}O_{12}(Al)_2 + 18H_2O$; онъ образуетъ квадратные октаэдры. Меллитовая кислота образуется при окисленіи древеснаго угля хамелеономъ въ щелочномъ растворѣ; она кристаллизуется въ видѣ иголъ, легко растворимыхъ

въ алкоголѣ и эфирѣ. При нагрѣваніи она отщепляетъ двѣ молекулы CO_2 и двѣ молекулы H_2O и переходитъ въ *ангидридъ пиромеллитовой кислоты*

$$C_6H_2 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} > O \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} \quad \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} > O \begin{matrix} 4 \\ 5 \end{matrix},$$

который, поглощая воду, превращается въ пиромеллитовую кислоту $C_6H_2(CO_2H)_4$.

Соединенія съ различными замѣщающими группами.

Комбинаціи съ сульфо-группой.

Галоидосульфокислоты.

332. Здѣсь можно назвать *бромбензолсульфокислоты*, которыя особеннымъ образомъ всѣ три переходятъ при сплавленіи съ ѣдкимъ кали въ резорцинъ $C_6H_4 < \begin{matrix} OH\,1 \\ OH\,3 \end{matrix}$. Здѣсь мы имѣемъ одинъ изъ тѣхъ немногихъ случаевъ, въ которыхъ группа становится не на мѣсто той группы, которую она замѣщаетъ. Мы еще познакомимся съ нѣкоторыми другими примѣрами этого рода.

Фенолсульфокислоты.

333. Орто- и пара-фенолсульфокислоты получаются раствореніемъ фенола въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Метакислота образуется сплавленіемъ *m*-бензолдисульфокислоты съ KOH. Ортокислота обнаруживаетъ особенность легко переходить въ паракислоту; это происходитъ, напримѣръ, уже при выпариваніи ея воднаго раствора. Фенолъ сульфируется гораздо легче, чѣмъ бензолъ; двѣ названныя кислоты образуются уже при обыкновенной температурѣ изъ фенола и сѣрной кислоты.

p-амидобензолсульфокислота или сульфаниловая кислота

334. готовится нагрѣваніемъ анилина съ дымящей сѣрной кислотой; она трудно растворима въ водѣ (какъ и изомеры). Основныя свойства анилина значительно ослабляются вступленіемъ въ ядро сульфогруппы, что видно изъ того, что это амидное соединеніе уже не можетъ давать съ кислотами солей, напротивъ того, сульфогруппа образуетъ съ основаніями соли. Сульфаниловая кислота, по всей вѣроятности, является внутренней солью:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SO_3 \diagdown \\ \diagdown NH_3 \diagup \end{matrix}.$$

При сплавленіи съ KOH не образуется, какъ слѣдовало бы ожидать, амидофенолъ, но получается анилинъ. При окисленіи хромовой кислотой образуется хинонъ.

При вливаніи смѣси водныхъ растворовъ сульфаниловокислаго натрія и азотистокислаго натрія въ разведенную сѣрную кислоту, выдѣляется *бензол-р-діазонійсульфокислота*, въ формѣ весьма трудно растворимой внутренней соли: $C_6H_4\left\langle{N_2 \atop SO_3}\right\rangle$.

Это соединеніе имѣетъ большое значеніе для приготовленія азокрасокъ; см. геліантинъ (**324**).

Сульфобензойныя кислоты.

335. Имидъ ортосульфобензойной кислоты $C_6H_4\left\langle{SO_2 \atop CO}\right\rangle NH$, извѣстный подъ названіемъ *сахарина*, благодаря своему чрезвычайно сладкому вкусу, служитъ суррогатомъ тростниковаго сахара; онъ приблизительно въ 300 разъ слаще послѣдняго. Такъ какъ непосредственное сульфированіе бензойной кислоты даетъ почти исключительно метасульфобензойную кислоту, то этотъ путь не годится для полученія сахарина. Поэтому исходятъ изъ толуола, который при обработкѣ хлорсульфоновой кислотой SO_3HCl даетъ смѣсь хлорангидридовъ пара- (главнымъ образомъ) и орто-толуолсульфокислоты. Изъ этой ортосульфокислоты готовятъ сульфамидъ, а затѣмъ метильную группу окисляютъ хамелеономъ въ карбоксилъ. При нагрѣваніи этотъ продуктъ окисленія очень легко отдаетъ 1 моль H_2O и переходитъ въ сахаринъ:

$$\underset{\text{толуолъ}}{C_6H_5.CH_3} \longrightarrow \underset{o\text{-толуолсульфокислота}}{C_6H_4\left\langle{SO_2Cl\ 1 \atop CH_3\ \ 2}\right.} \longrightarrow \underset{\text{сульфамидъ}}{C_6H_4\left\langle{SO_2NH_2 \atop CH_3}\right.}$$

$$\longrightarrow \underset{o\text{-сульфамидъ бензойной к.}}{C_6H_4\left\langle{SO_2NH_2 \atop COOH}\right.} \longrightarrow \underset{\text{сахаринъ}}{C_6H_4\left\langle{SO_2 \atop CO}\right\rangle NH}.$$

Сахаринъ — бѣлый кристаллическій порошокъ, трудно растворимый въ холодной водѣ и легко — въ алкоголѣ и эфирѣ. Поглощая 1 моль воды, онъ обратно превращается въ о-сульфамидъ бензойной кислоты, не имѣющій сладкаго вкуса.

Комбинаціи съ галоидами.

Галоидофенолы.

336. Прямымъ хлорированіемъ фенола получается *o*- и *p*-хлорфенолы, — соединенія, которыя образуются также изъ галоиднитробензоловъ возстановленіемъ и послѣдующимъ діазотированіемъ. Они имѣютъ острый запахъ. Сплавленіемъ съ ѣдкимъ кали галоидъ можетъ обмѣниваться на гидроксилъ, но при этомъ не всегда образуется соот-

вѣтствующее гидроксильное соединеніе. Кислотный характеръ феноловъ еще замѣтно усиливается отъ введенія галоида; такъ, трихлорфенолъ разлагаетъ углекислыя соли. Мы видѣли (**224**), что присутствіе гидроксила въ бензольномъ ядрѣ значительно облегчаетъ замѣщеніе водородныхъ атомовъ галоидами. Впрочемъ, іодъ можетъ дѣйствовать, замѣщая H-атомъ, только тогда, когда прибавленъ какой нибудь окислитель для окисленія образующагося іодистаго водорода, такъ какъ иначе онъ обратно отнималъ бы атомъ іода изъ іодфенола.

Галоидобензойныя кислоты.

337. Прямымъ хлорированіемъ изъ бензойной кислоты получаютъ метасоединеніе. Послѣднее возможно добыть изъ соотвѣтствующаго амидосоединенія путемъ діазотированія,—путь который вполнѣ можно рекомендовать для полученія галоидобензойныхъ кислотъ. Дѣйствіе PCl_5 на оксибензойныя кислоты протекаетъ не гладко. Парахлор-или бромбензойная кислота получается большей частью окисленіемъ соотвѣтствующаго галоидопроизводнаго толуола (галоидъ въ ядрѣ).

Какъ и слѣдуетъ ожидать, кислотныя свойства бензойной кислоты усиливаются благодаря введенію галоида, какъ это показываетъ возрастаніе константы диссоціаціи K. K для бензойной кислоты 0.006, для o-хлорбензойной к. 0.132, у m-хлорбензойной к. 0.0155, для p-хлорбензойной 0.0093. Отсюда видно, что атомъ хлора въ орто-положеніи оказываетъ наибольшее вліяніе, въ положеніи пара—наименьшее, а величина K для метакислоты лежитъ между двумя другими.

Относительно комбинацій съ сульфогруппой см. **332**.

Комбинаціи съ гидроксиломъ.

Нитрозофенолъ.

338. Это соединеніе въ нѣкоторыхъ случаяхъ реагируетъ такъ, какъ будто оно имѣетъ структуру $C_6H_4\begin{matrix} \diagup NO\ 1 \\ \diagdown OH\ 4 \end{matrix}$, тогда какъ способъ образованія изъ хинона и гидроксиламина указываетъ на структуру $C_6H_4\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown O \end{matrix}$.

Оно образуется также дѣйствіемъ азотистой кислоты на фенолъ, равно какъ дѣйствіемъ ѣдкаго кали на нитрозодиметиланилинъ:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup \boxed{H + HO}NO \\ \diagdown OH \end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown OH \end{matrix} + H_2O$$

$$ON\langle___\rangle\boxed{N(CH_3)_2 + H}OH = HN(CH_3)_2 + ON\langle___\rangle OH.$$

Нитрозофенолъ (хинноноксимъ), аналогично другимъ оксимамъ, образуетъ съ основаніями соли. Онъ представляетъ собой безцвѣтныя иглы, быстро бурѣющія на воздухѣ; при окисленіи и возстановленіи реагируетъ, какъ нитрозофенолъ; именно, онъ даетъ при этомъ нитрофенолъ или же амидофенолъ.

Нитрофенолы.

339. Большая легкость, съ которой атомы водорода въ ядрѣ замѣщаются у феноловъ, сравнительно съ бензоломъ, проявляется также въ отношеніи къ азотной кислотѣ. Если бензолъ нитруется лишь дѣйствіемъ концентрированной азотной кислоты, то *o*- и *p*-нитрофенолы образуются при обработкѣ фенола разведенной азотной кислотой при низкой температурѣ. Два изомера могутъ быть раздѣлены перегонкой съ водянымъ паромъ, потому что при этомъ переходитъ только орто-соединеніе. *m*-нитрофенолъ можетъ быть приготовленъ диазотированіемъ *m*-нитранилина. Изъ *o*- и *p*-нитранилина дѣйствіемъ ѣдкаго кали можно получить прямо нитрофенолъ, но при этомъ не получаютъ соотвѣтствующаго соединенія изъ *m*-нитранилина:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NO_2\end{cases} \text{ и } C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NO_2\end{cases} + KOH \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases} \text{ и } C_6H_4\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases} + NH_3.$$

На основаніи этихъ реакцій выходитъ опять, что подвижность замѣщающихъ группъ въ бензолѣ, при наличности нѣсколькихъ группъ, оказывается гораздо больше, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда присутствуетъ только одна группа. Въ нитрофенолахъ кислотный характеръ фенола усиленъ: всѣ они разлагаютъ углекислыя соли.

340. Наиболѣе извѣстный нитрофенолъ есть *пикриновая кислота*, тринитрофенолъ 1,2,4,6:

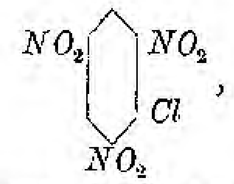
$$C_6H_2(OH)^{1}(NO_2)_3^{2,4,6}$$

Это соединеніе извѣстно уже очень давно, такъ какъ образуется при дѣйствіи концентрированной азотной кислоты изъ самыхъ различныхъ веществъ, какъ шелкъ, кожа, шерсть, смолы, анилинъ, индиго и т. д. Для приготовленія его, растворяютъ фенолъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и этотъ растворъ малыми порціями осторожно вносятъ въ крѣпкую азотную кислоту (уд. в. 1,4). По окончаніи первоначально бурной реакціи, нагрѣваютъ еще нѣкоторое время на водяной банѣ. Послѣ охлажденія выкристаллизовывается пикриновая кислота. Далѣе она не можетъ подвергаться нитрованію, значитъ, является *конечнымъ продуктомъ* дѣйствія азотной кислоты на фенолъ. Этимъ объясняется

также ея образованіе изъ весьма разнородныхъ веществъ, о чемъ было только что сказано.

Чистая пикриновая кислота въ твердомъ состояніи окрашена очень слабо, напротивъ того, ея водные растворы—интенсивно желтаго цвѣта. Какъ сильная кислота, она въ значительной степени распадается на іоны въ водномъ растворѣ, значитъ, желтый цвѣтъ принадлежитъ аніону. Пикриновая кислота мало растворима въ холодной водѣ и не перегоняется съ водянымъ паромъ; плавится при 122°. На основаніи слѣдующихъ реакцій она походитъ на карбоновую кислоту:

PCl_5 гладко замѣщаетъ гидроксилъ на хлоръ; образуется *хлористый пикрилъ*



который по своимъ свойствамъ напоминаетъ хлорангидридъ кислоты. Съ горячей водой, напримѣръ, онъ даетъ соляную и пикриновую кислоту, а съ аммiакомъ *пикрамидъ* $C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3 2,4,6\\ NH_2 \quad 1\end{cases}$ (тринитранилинъ).

Изъ *Ag*-соли пикриновой кислоты и іодистаго метила получается метиловый эфиръ, имѣющій свойства сложнаго эфира; кипяченіемъ съ сильной щелочью его можно омылять, а съ аммiакомъ онъ превращается въ пикрамидъ. Эти явленія самымъ яснымъ образомъ показываютъ, насколько сильно повышается подвижность четвертой группы отъ присутствія трехъ группъ нитро.

Пикриновая кислота образуетъ хорошо кристаллизующіяся соли желтаго или краснаго цвѣта, которыя обладаютъ взрывчатыми свойствами. Калійная соль трудно растворима въ водѣ; подобно аммонiйной соли, она взрываетъ отъ удара. Сама кислота такимъ путемъ не взрываетъ.

Пикриновая кислота даетъ молекулярныя соединенія съ многими ароматическими углеводородами, напримѣръ, съ нафталиномъ

$$C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH.$$

Эти соединенія хорошо кристаллизуются и съ удобствомъ могутъ примѣняться иногда для выдѣленія углеводородовъ или для идентификаціи ихъ (по точкѣ плавленія). Кислоту легко обратно удалить изъ нихъ съ помощью аммiака. Пикриновая кислота имѣетъ очень горькій вкусъ; отсюда происходитъ ея названіе. Реактивомъ на нее служитъ ціанистый калій, который даетъ красное окрашиваніе. Образующееся при этомъ соединеніе получило названіе *изопурпурной кислоты*.

Пикриновая кислота, обыкновенно ея аммiачная соль, какъ не дающая твердаго остатка, служатъ взрывчатымъ веществомъ. Затѣмъ она примѣняется, какъ краска, такъ какъ непосредственно окрашиваетъ шелкъ и шерсть въ красивый желтый цвѣтъ.

Относительно нитрофеноловъ см. дальше 366.

Стифниновая кислота $C_6H\begin{cases}(OH)_2\\(NO_2)_2\end{cases}$ представляютъ собою примѣръ нитропроизводнаго диоксибензола. Она образуется изъ резорцина и холодной азотной кислоты; получается также при дѣйствіи названнаго реактива на нѣкоторыя смолы. *m*-нитрофенолъ при дѣйствіи азотной кислоты также переходитъ въ стифниновую кислоту; въ первой стадіи происходитъ образованіе тетранитросоединенія, въ которомъ одна группа нитро настолько подвижна, что она уже отъ воды замѣщается на гидроксилъ, вслѣдствіе чего образуется стифниновая кислота.

Амидофенолы

341. образуются возстановленіемъ нитрофеноловъ. Кислотный характеръ въ нихъ сильно ослабленъ: они вступаютъ въ соединеніе не съ основаніями, но съ кислотами. Амидофенолы, безцвѣтныя пластинки, въ свободномъ состояніи окисляются уже кислородомъ воздуха, что замѣчается по осмоленію; ихъ хлористоводородныя соли болѣе прочны.

Пара-амидофенолъ выгодно готовить электровозстановленіемъ нитробензола въ растворѣ сѣрной кислоты (**292**).

Щелочный растворъ *p*-амидофенола быстро окрашивается въ темный цвѣтъ; но въ присутствіи сѣрнистокислаго натрія онъ проченъ. Такой растворъ является хорошимъ фотографическимъ проявителемъ и продается подъ названіемъ *родиналя*.

Lumière нашелъ нѣкоторыя общія правила, которымъ должны удовлетворять ароматическія тѣла для того, чтобы быть проявителями. Онъ показалъ, напримѣръ, что такія тѣла должны содержать или нѣсколько гидроксильныхъ группъ, или нѣсколько амидныхъ, или же, по крайней мѣрѣ, одновременно по одной изъ нихъ; затѣмъ, замѣщенія какъ въ амидной, такъ и въ гидроксильной группѣ уничтожаютъ ихъ проявляющую способность, если только въ молекулѣ еще не остались безъ измѣненія, по крайней мѣрѣ, двѣ такія группы.

Производное *p*-амидофенола, которое также нашло примѣненіе, есть эфиръ *p*-ацетамидофенола, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH.C_2H_3O}$, (ацетамидное производное фенетола $C_6H_5.OC_2H_5$). Онъ употребляется, какъ лѣкарство, подъ названіемъ *фенацетина*. *Амидолъ*, идущій въ продажѣ въ качествѣ фотографическаго проявителя, представляетъ собой соли діамидофенола 1, 2, 4.

Оксикислоты.

342. Самой важной изъ ароматическихъ оксикислотъ является, извѣстная подъ названіемъ *салициловой* кислоты, орто-оксибензойная $C_6H_4<^{HO\quad 1}_{CO_2H\quad 2}$. Она носитъ такое названіе вслѣдствіе нахожденія въ *салицинѣ*, который встрѣчается въ корѣ и листьяхъ ивы. При гидролизѣ салицинъ расщепляется на *салигенинъ* и глюкозу:

$$\underset{\text{салицинъ}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{салигенинъ}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Салигенинъ есть алкоголь, соотвѣтствующій салициловой кислотѣ, окисленіемъ можно перевести его въ кислоту:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH_2OH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$$

Салигенинъ — Салициловая кислота

Салициловая кислота находится въ видѣ метиловаго эфира въ маслѣ Gaultheria procumbens, изъ котораго кислота добывается еще и теперь для фармацевтическихъ цѣлей. Затѣмъ, ее можно получить, обрабатывая антраниловую кислоту (*о*-амидобензойная) азотистой кислотой, сплавленіемъ *о*-хлор- или бром-бензойной кислотъ съ KOH и другими способами.

Впрочемъ, технически она готовится по методу Кольбе, усовершенствованному Шмитомъ, именно, дѣйствіемъ углекислоты на фенолятъ натрія. Это происходитъ при нагрѣваніи въ закрытыхъ сосудахъ до 130°.

Если на фенолятъ натрія при обыкновенной температурѣ дѣйствовать углекислотой подъ давленіемъ, повышеннымъ на $^1/_3$ атмосферы, то образуется Na-соль фенил-угольной кислоты:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_5O.COONa.$$

Поэтому такое соединеніе считали промежуточнымъ продуктомъ при синтезѣ салициловой кислоты. Лобри де Брюинъ однако доказалъ, что этого не можетъ быть; потому что, если это соединеніе нагрѣвать (какъ это бываетъ въ синтезѣ Шмита), то прежде всего оно сполна разлагается обратно на свои компоненты; уже при 85° давленіе углекислоты достигаетъ одной атмосферы. Лишь при дальнѣйшемъ нагрѣваніи выше 100° въ закрытомъ аппаратѣ давленіе снова уменьшается. Приготовленный такимъ образомъ продуктъ однако не есть салициловокислый натрій $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CO_2Na\end{matrix}\right.$, и натрій остается на своемъ мѣстѣ, т.-е. соединеніе имѣетъ формулу $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\CO_2H\end{matrix}\right.$, такъ что нужно допустить, что молекула CO_2 реагируетъ не на Na фенолята, а вклинивается между фениломъ и водороднымъ атомомъ въ орто-положеніи:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\H\end{matrix}\right. + CO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\CO_2H.\end{matrix}\right.$$

Дѣйствительно, продуктъ реакціи можно отличить отъ салициловокислаго натрія между прочимъ тѣмъ, что онъ способенъ поглощать газообразный аммiакъ, чего не дѣлаетъ послѣдній. При обработкѣ кислотами онъ естественно даетъ салициловую кислоту.

Салициловая кислота представляетъ кристаллическій порошокъ, трудно растворимый въ холодной водѣ, т. пл. 159°. При осторожномъ нагрѣваніи она возгоняется, отъ быстраго нагрѣванія расщепляется на фенолъ и CO_2. Бромная вода производитъ осадокъ, состава

$C_6H_2Br_3.OBr$. Съ хлорнымъ желѣзомъ получается фіолетовое окрашиваніе и въ *алкогольномъ* растворѣ (отличіе отъ фенола, который въ алкогольномъ растворѣ не окрашивается $FeCl_3$ въ фіолетовый цвѣтъ). Если кипятить растворъ салициловой кислоты съ известковой водой, то выпадаетъ основная *Ca*-соль $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} COO \\ O- \end{matrix}\right\rangle Ca$. Такъ какъ у изомерныхъ оксибензойныхъ кислотъ не получается осадка, то въ этомъ имѣется средство для отдѣленія салициловой кислоты отъ другихъ изомеровъ.

Салициловая кислота весьма сильное антисептическое средство, а потому употребляется для консервированія пищевыхъ веществъ, напитковъ (пиво) и пр. Однако, она сама оказывается не вполнѣ безвредной. Ея *Na*-соль находитъ внутреннее терапевтическое примѣненіе.

Отъ нагрѣванія до 220° она переходитъ, отщепляя CO_2 и H_2O въ *фенильный эфиръ салициловой кислоты:*

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ COO\boxed{H} \end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} \boxed{OH} \\ \boxed{CO_2}H \end{matrix}\right. = CO_2 + H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CO.OC_6H_5 \end{matrix}\right. .$$

Послѣдній, подъ названіемъ *салола* находитъ примѣненіе, какъ антисептическое средство.

Мета- и пара-оксибензойныя кислоты не даютъ окрашиванія съ хлорнымъ желѣзомъ, основныя баритовыя соли ихъ нерастворимы.

Диоксикислоты.

343. Среди нихъ можно назвать *протокатехиновую кислоту* $C_6H_3\left\langle\begin{matrix} CO_2H\ 1 \\ OH\ 3 \\ OH\ 4 \end{matrix}\right.$, которая образуется изъ многихъ смолъ при сплавленіи ихъ съ ѣдкимъ кали. Синтетически она получается нагрѣваніемъ пирокатехина съ углекислымъ аммоніемъ. Эта реакція представляетъ весьма замѣчательный примѣръ легкаго введенія карбоксила въ ядро. Въ водѣ кислота легко растворима; она возстановляетъ аммiачный растворъ серебра, но не щелочной растворъ мѣди. Очень характерную реакцію даетъ протокатехиновая кислота съ хлорнымъ желѣзомъ, именно, зеленое окрашиваніе, которое отъ прибавленія очень разведеннаго раствора соды переходитъ въ синее и въ концѣ-концовъ въ красное.

Триоксикислоты.

344. Наиболѣе извѣстна *галловая кислота*, $C_6H_2\left\{\begin{matrix} OH & 5 \\ OH & 4 \\ OH & 3 \\ CO_2H & 1 \end{matrix}\right.$, которая встрѣчается въ чернильныхъ орѣшкахъ, въ чаѣ, въ диви-диви (дубильное вещество) и т. д. Обыкновенно готовятъ ее изъ таннина

кипяченіемъ съ разведенными кислотами. Она кристаллизуется въ тонкихъ иглахъ; въ горячей водѣ она растворяется очень легко; при нагрѣваніи, отщепляя CO_2, она переходитъ въ пирогаллолъ (**314**), возстановляетъ соли золота и серебра и съ хлорнымъ желѣзомъ даетъ черносиній осадокъ. Равнымъ образомъ, какъ и пирогаллолъ, она окрашивается на воздухѣ, вслѣдствіе окисленія, въ бурый цвѣтъ.

Галловая кислота служитъ для изготовленія чернилъ. Для этого растворяютъ ее въ водѣ и смѣшиваютъ съ растворомъ желѣзнаго купороса, содержащимъ слѣды свободной сѣрной кислоты. Между тѣмъ, какъ закисная соль желѣза въ отсутствіи сѣрной кислоты на воздухѣ окисляется довольно быстро и сейчасъ же образуетъ съ галловой кислотой плотный черный осадокъ, это окисленіе въ присутствіи малаго количества сѣрной кислоты происходитъ чрезвычайно медленно. Но когда растворъ попадаетъ на бумагу, то свободная кислота нейтрализуется содержащимся въ бумагѣ глиноземомъ; такимъ образомъ, процессъ окисленія больше не задерживается и вмѣстѣ съ тѣмъ ускоряется благодаря распредѣленію вещества по бумагѣ. Поэтому написанное, послѣ высыханія, становится интенсивно чернымъ. Но смѣсь растворовъ желѣзнаго купороса и галловой кислоты окрашена въ слабый бурый цвѣтъ, такъ что свѣжее письмо было бы слишкомъ блѣдно. Чтобы помочь этому, прибавляютъ немного индигокармина, отчего чернила, стекая съ пера, имѣютъ синій цвѣтъ, а при высыханіи, благодаря окисленію, становятся совершенно черными.

345. *Дубильныя вещества* или *дубильныя кислоты* стоятъ очень близко къ галловой кислотѣ и весьма распространены въ растительномъ царствѣ. Вообще подъ именемъ дубильныхъ веществъ разумѣются соединенія, которыя легко растворяются въ водѣ, обладаютъ вяжущимъ вкусомъ, образуютъ съ $FeCl_3$ темносиніе или зеленые осадки, съ клеевыми веществами даютъ соединеніе, дубятъ кожу и осаждаютъ бѣлки. Нѣкоторыя изъ дубильныхъ веществъ оказываются глюкозидами.

Различаютъ нѣсколько видовъ дубильныхъ веществъ, которыя имѣютъ аналогичныя свойства, но по своему составу отличаются отъ таннина. Они носятъ названія тѣхъ растеній, въ которыхъ встрѣчаются. Такъ извѣстны, напримѣръ, дубильныя вещества кино, катеху, моринга, кофе, дуба, хинной корки и еще другія.

Типичнымъ дубильнымъ веществомъ является *таннинъ*; это — производное галловой кислоты, потому что при кипяченіи въ разведенной соляной кислотой превращается въ нее. Таннинъ оптически дѣятеленъ. Молекула его, повидимому, имѣетъ весьма сложное строеніе.

Таннинъ легче всего добывается изъ чернильныхъ орѣшковъ, которые представляютъ собой патологическія образованія на листьяхъ и вѣтвяхъ дуба, обязанныя своимъ происхожденіемъ уколамъ насѣкомыхъ. Особенно богаты таннином турецкіе орѣшки; изъ нихъ можно добыть таннина до 65% ихъ вѣса.

Таннинъ сообщаетъ многимъ напиткамъ своеобразный горькій вкусъ, такъ, напримѣръ, чаю, если его очень долго вываривать. Отъ прибавленія молока горькій вкусъ пропадаетъ, такъ какъ таннинъ съ бѣлковыми веществами молока даетъ нерастворимое соединеніе.

Таннинъ представляетъ собой бѣлый (иногда слегка желтоватый) аморфный порошокъ, хорошо растворимый въ водѣ, слабѣе въ алкоголѣ

и нерастворимый въ эфирѣ. Онъ образуетъ соли съ двумя эквивалентами металловъ и осаждаетъ многіе алкалоиды изъ ихъ водныхъ растворовъ, такъ, напримѣръ, стрихнинъ и хининъ.

346. Дубильныя вещества находятъ примѣненіе въ *медицинѣ* и служатъ при дубленіи для того, чтобы переводить кожу животныхъ въ соотвѣтствующій матеріалъ, кожу выдѣланную.

При *дубленіи* животная кожа пропитывается дубильными веществами; безъ такой обработки она не годится для выдѣлки обуви и пр., такъ какъ иначе она высыхаетъ въ твердую роговую массу, а во влажномъ состояніи очень легко начинаетъ гнить. Напротивъ того, пропитанная дубильнымъ веществомъ, она остается эластичной и не загниваетъ.

Животная кожа состоитъ изъ трехъ слоевъ, эпидермисъ, cutis и жировой слой; для приготовленія кожи служитъ только cutis, два другіе слоя должны быть удалены. Для этой цѣли кожи опускаютъ въ проточную воду, отчего эпидермисъ и жиръ начинаютъ гнить, а затѣмъ легко могутъ быть сняты тупымъ ножомъ. Обработанныя такимъ образомъ кожи разстилаются въ большихъ чанахъ въ горизонтальномъ положеніи, при чемъ между каждой парой накладываютъ дубовой коры (или другой матеріалъ, содержащій дубильныя вещества). Затѣмъ чаны наливаютъ до верху водой. Черезъ 6—8 недѣль кожи вынимаютъ и помѣщаютъ въ другой чанъ съ болѣе крѣпкимъ корьемъ. Такъ продолжается со все болѣе концентрированнымъ дубильнымъ веществомъ, пока кожи не будутъ *готовы*, что можетъ продолжаться, смотря по толщинѣ кожи, 2—3 года. Хорошо ли выдублена кожа или готова ли она, это узнаютъ по разрѣзу или, обрабатывая ее разведенной уксусной кислотой; если кожа при этомъ еще набухаетъ извнутри, то дубленіе произошло не сполна. Повидимому, еще сомнительно, представляетъ ли собой дубленіе механическій или химическій процессъ; по мнѣнію нѣкоторыхъ дубильное вещество осаждается только механически; по мнѣнію другихъ, между тканью кожи и дубильнымъ веществомъ образуется химическое соединеніе; первое мнѣніе имѣетъ больше защитниковъ.

Кислоты съ гидроксиломъ или карбоксиломъ въ боковыхъ цѣпяхъ.

347. Здѣсь можно представить себѣ три различныя комбинаціи: 1) OH въ боковой цѣпи CO_2H въ ядрѣ; 2) CO_2H въ боковой цѣпи, OH въ ядрѣ; 3) OH и CO_2H, оба въ боковой цѣпи.

1) *Оксиметилбензойная кислота*, $C_6H_4<^{CH_2OH\ 1}_{CO_2H\ 2}$, уже упоминалась при фталидѣ (326), который получается изъ названной кислоты отщепленіемъ воды. Эта кислота получается кипяченіемъ *о-хлористаго ксилилена* $C_6H_4<^{CH_2Cl}_{CH_2Cl}$ съ водой и азотнокислымъ свинцомъ.

2) *Оксифенилпропіоновая кислота*, $C_6H_4<^{OH}_{CH_2.CH_2.CO_2H}$,

которая имѣетъ нѣкоторое значеніе благодаря своей связи съ тирозиномъ (т. пл. 235°), который находится въ старомъ сырѣ, въ больной печени, въ молокѣ, въ панкреатической железѣ и т. д. Затѣмъ тирозинъ образуется изъ бѣлка, рога, волосъ и т. д. при кипяченіи съ соляной кислотой и сѣрной. Формула тирозина $C_9H_{11}NO_3$ и строеніе

$$HOC_6H_4-CH_2-C\begin{matrix} H \\ CO_2H \\ NH_2 \end{matrix};$$

такимъ образомъ, онъ представляетъ собой α-амидо-p-оксифенилпропіоновую кислоту. Какъ таковая, тирозинъ образуетъ соли, какъ съ кислотами, такъ и съ щелочами.

Орто-оксикоричная кислота $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH=CH.CO_2H\end{matrix}$ существуетъ въ двухъ формахъ, *кумаровой* и *кумариновой кислоты*, которыя легко могутъ переходить одна въ другую. Правда, кумариновая кислота не извѣстна въ свободномъ видѣ, но только въ видѣ солей; при выдѣленіи изъ солей, она сейчасъ же теряетъ 1 моль воды и переходитъ въ *кумаринъ*, пахучее вещество ясменника (Asperula odorata). Наоборотъ, кумаровая кислота не можетъ образовать собственнаго ангидрида. Если у нея отнять воду, то получается кумаринъ, который при обработкѣ щелочами даетъ соли кумариновой кислоты. Такъ какъ это отношеніе живо напоминаетъ малеиновую и фумаровую кислоты, то слѣдуетъ допустить, что и здѣсь въ основѣ лежитъ стереоизомерія. Въ такомъ случаѣ двумъ кислотамъ можно приписать формулы:

$$\begin{matrix}H-C-C_6H_4-OH\\ \Vert\\ HO_2C-C-H\end{matrix}\quad;\quad\begin{matrix}H-C-C_6H_4OH\\ \Vert\\ H-C-CO_2H\end{matrix}\quad -H_2O=\quad\begin{matrix}H-C-C_6H_4\\ \Vert\qquad >O.\\ H-C-CO\end{matrix}$$

кумаровая кислота, какъ таковая, не даетъ ангидрида. — кумариновая к., извѣстная только въ видѣ солей. — кумаринъ.

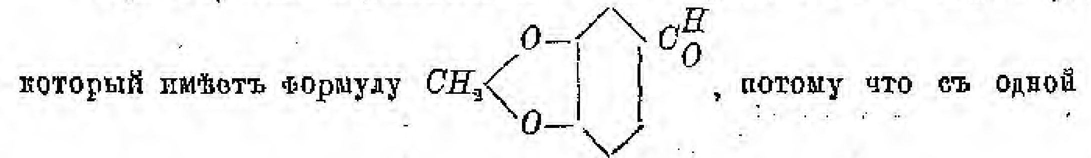
Кумаринъ можно приготовить по методу Перкина (309), изъ салициловаго альдегида, при чемъ сперва образуется *ацетилкумаровая кислота* $C_6H_4<\begin{matrix}O.C_2H_3O\\CH=CHCO_2H\end{matrix}$, которая при нагрѣваніи отщепляетъ уксусную кислоту и переходитъ въ кумаринъ.

3) *Миндальная кислота* содержитъ и гидроксилъ и карбоксилъ въ боковой цѣпи. На основаніи синтеза изъ бензойнаго альдегида и синильной кислоты ея структура $C_6H_5.CHOH.CO_2H$. Природная миндальная кислота имѣетъ лѣвое вращеніе; синтетическая можетъ быть расщеплена культурами плесневыхъ грибовъ (Penicillium glaucum), при чемъ остается правовращающая кислота. Расщепленіе можно произвести также съ помощью цинхониновой соли; при этомъ сперва выкристаллизовывается соль правовращающей кислоты.

Пара-миндальная кислота (какъ иногда называется недѣятельная модификація) плавится при 119° и очень легко растворима въ водѣ; напротивъ того, оптически дѣятельныя кислоты плавятся при 134° и менѣе растворимы въ водѣ.

348. Здѣсь слѣдуетъ также указать еще одну ненасыщенную кислоту, *пипериновую* $C_{12}H_{10}O_4$. Она является продуктомъ расщепленія пиперина (388).

При окисленіи перманганатомъ она переходитъ въ *пиперональ*,



который имѣетъ формулу CH_2 ..., потому что съ одной

стороны, отъ нагрѣванія съ разведенной соляной кислотой даетъ протокатехиновый альдегидъ (**349**) и уголь:

$$CHO.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2 = CHO.C_6H_3\langle{}^{OH}_{OH} + C,$$

съ другой стороны, можетъ быть обратно получена изъ этого альдегида дѣйствіемъ іодистаго метилена и щелочи. Пиперональ плавится при 37°, кипитъ при 263° и имѣетъ запахъ, крайне сходный съ цвѣтами гелiотропа.

Конденсаціей пиперонала съ уксуснымъ альдегидомъ въ присутствіи ѣдкаго натра образуется *пиперонилакролеинъ:*

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CHO + CH_3.C^{H}_{O} \longrightarrow H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH:CH.C^{H}_{O},$$

который въ свою очередь отъ дѣйствія уксуснокислаго натрія и уксуснаго ангидрида переходитъ въ пипериновую кислоту (реакція Перкина):

$$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH:CH.C^{H}_{O} + CH_3.CO_2H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H.$$

пипериновая кислота.

Оксиальдегиды.

349. Ароматическіе оксиальдегиды могутъ получаться вообще синтетически по методу **Гаттермана**. Этотъ методъ состоитъ въ одновременномъ дѣйствіи безводной синильной кислоты и хлористаго водорода на эфирный растворъ фенола. Иногда полезно прибавлять немного хлористаго цинка, какъ конденсирующаго вещества. Въ качествѣ промежуточнаго продукта, при этомъ является солянокислая соль имида:

$$C_6H_5OH + HCN + HCl = C_6H_4\langle{}^{OH}_{CH:NH.HCl},$$

который въ различныхъ случаяхъ удается изолировать. Горячая вода превращаетъ имидъ въ оксиальдегидъ и хлористый аммоній:

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{CH:NH.HCl} + H_2O = C_6H_4\langle{}^{OH}_{COH} + NH_4Cl.$$

Изъ фенола этимъ путемъ получается пара-оксиальдегидъ.

Салициловый альдегидъ, $C_6H_4\langle{}^{OH\ 1}_{C^{H}_{O}\ 2}$, встрѣчается въ летучемъ маслѣ нѣкоторыхъ видовъ Spiraea. Искусственно онъ можетъ быть

полученъ по общему синтетическому методу приготовленія ароматическихъ оксиальдегидовъ. Методъ (Реймера) состоитъ въ дѣйствіи хлороформа и ѣдкаго кали на фенолы:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ \boxed{H + Cl}CCl_2H\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ C^H_O\end{matrix}\right.$$

салициловый альдегидъ 1,2.

Орто-оксиальдегиды обладаютъ свойствомъ окрашивать кожу въ интенсивно желтый цвѣтъ.

Къ этому классу тѣлъ принадлежитъ также *ваниллинъ*, *метиловый эфиръ протокатехиноваго альдегида* $C_6H_3\left|\begin{matrix}C^H_O & 1\\ OCH_3 & 3.\\ OH & 4\end{matrix}\right.$ Техническиготовится окисленіемъ изо-эвгенола $C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\ OCH_3\\ CH{:}CH.CH_3\end{matrix}\right.$, который образуется изъ *эвгенола* $C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\ OCH_3\\ CH_2.CH{:}CH_2\end{matrix}\right.$ кипяченіемъ съ алкогольнымъ ѣдкимъ кали, благодаря чему двойная связь въ боковой цѣпи перемѣщается. Эвгенолъ есть главная составная часть гвоздичнаго масла.

Относительно комбинацій гидроксила съ сульфогруппой см. **333**, съ галоидами—**336**.

Важный, естественный продуктъ, который заслуживаетъ здѣсь указанія, представляетъ *адреналинъ*, $C_9H_{13}O_3N$. Онъ добывается изъ надпочечной железы лошади и другихъ животныхъ; онъ обладаетъ уже въ очень разведенномъ растворѣ способностью энергично останавливать кровь и поэтому находитъ обширное примѣненіе въ медицинѣ. При окисленіи онъ даетъ протокатехиновую кислоту и при перегонкѣ съ натровой щелочью метиламинъ. Адреналинъ можетъ быть переведенъ въ трехбензоильное производное. Указанныя отношенія позволяютъ представлять его, какъ замѣщенный бензолъ, примѣрно:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\ OH\\ CHOH.CH_2.N^H_{CH_3}\end{matrix}\right. .$$

Комбинаціи съ нитро- и амидогруппой.

Нитранилины.

350. Соединенія, содержащія одновременно группы нитро- и амидо-, могутъ быть получены частичнымъ возстановленіемъ динитросоединеній; для этой цѣли съ удобствомъ можетъ примѣняться сѣрнистый аммоній. Другой методъ полученія состоитъ въ нитрованіи анилина. Однако, если прямо дѣйствовать на это основаніе азотной кисло-

той, то происходитъ преимущественно окисленіе. Если требуется, чтобы азотная кислота нитровала, нужно „защитить" амидную группу отъ ея дѣйствія. Это достигается или тѣмъ, что анилинъ сперва переводитъ въ ацетанилидъ и нитруютъ его, или же заставляютъ азотную кислоту дѣйствовать въ присутствіи большого количества сѣрной кислоты. Если пользуются ацетильнымъ соединеніемъ, то получается, главнымъ образомъ, *p*-нитранилинъ, при употребленіи сѣрной кислоты — *o*-нитранилинъ.

Въ названныхъ соединеніяхъ основной характеръ настолько ослабляется, что ихъ соли разлагаются уже водой.

Орто-, мета- и паранитранилинъ $C_6H_4<^{NO_2}_{NH_2}$ представляютъ собой желтыя кристаллическія тѣла, легко растворимыя въ алкоголѣ. Точки плавленія: 71°, 114° и 147°.

Нитробензойныя кислоты.

При нитрованіи бензойной кислоты образуется главнымъ образомъ метасоединеніе, на ряду съ нимъ орто- и очень мало пара-кислоты. Ортосоединеніе лучше всего получается окисленіемъ *o*-нитротолуола; оно характеризуется своимъ сильнымъ сладкимъ вкусомъ.

Благодаря вступленію нитро-группы величина константы диссоціаціи значительно возрастаетъ сравнительно съ бензойной кислотой. Именно, для послѣдней $K=0.006$, для *o*-нитробензойной кислоты — 0.616; для *m*-кислоты — 0.0345 и для *p*-кислоты 0.0396. Точки плавленія: 148°, 141° и 241°.

Амидобензойныя кислоты.

Наиболѣе важно *o*-соединеніе, *антраниловая кислота*; впервые она была получена окисленіемъ индиго. Она обладаетъ вполнѣ характеромъ амидокислоты: даетъ соли съ кислотами и съ основаніями. Антраниловая кислота имѣетъ сладкій вкусъ и слабыя антисептическія свойства; можно приготовить ее по методу Hoogewerff и van Dorp изъ фталимида, обработкой бромноватистой щелочью, при этомъ сначала образуется соль фталаминовой кислоты, которая по реакціи **244** переходитъ въ антраниловую кислоту:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.>NH \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\COOK\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\COOK\end{matrix}\right.$$

фталимидъ — *K*-соль фталаминовой к. — антраниловая к.

Антраниловая кислота плавится при 145° и можетъ возгоняться безъ разложенія; она легко растворяется въ водѣ и алкоголѣ. Въ настоящее время она готовится по вышеуказанному методу въ большомъ размѣрѣ для техническаго синтеза индиго, при чемъ вмѣсто бромноватистой щелочи употребляютъ хлорную известь.

Опредѣленіе положенія въ ароматическихъ соединеніяхъ.

351. Въ предшествующемъ изложеніи были описаны нѣкоторыя важныя многозамѣщенныя производныя бензола; теперь необходимо дать общіе методы для опредѣленія положенія замѣщающихъ группъ.

Можно различать только два рода такихъ методовъ:

1) *Относительное опредѣленіе положенія.* Соединенія въ которыхъ положеніе замѣщающихъ группъ неизвѣстно, стараются перевести въ соединенія, для которыхъ положеніе группъ извѣстно, и отсюда заключаютъ, что въ первоначальномъ тѣлѣ группы имѣютъ такой же порядокъ, какъ и во второмъ. Напримѣръ, если мы хотимъ опредѣлить строеніе одного изъ трехъ ксилоловъ, то окисляемъ этотъ углеводородъ; образующаяся фталевая кислота, если положеніе карбоксиловъ во фталевыхъ кислотахъ извѣстно, указываетъ положеніе метильныхъ группъ въ изслѣдуемомъ ксилолѣ.

Приложеніе этого метода возможно при томъ условіи, что положеніе замѣщающихъ группъ уже извѣстно для нѣкоторыхъ соединеній.

Затѣмъ предполагается, что каждая группа при тѣхъ превращеніяхъ, которымъ она подвергается, остается на томъ же самомъ мѣстѣ, на которомъ она разъ находилась. На основаніи опыта въ большинствѣ случаевъ это дѣйствительно такъ и бываетъ, однако при нѣкоторыхъ реакціяхъ положеніе боковыхъ цѣпей можетъ измѣняться.

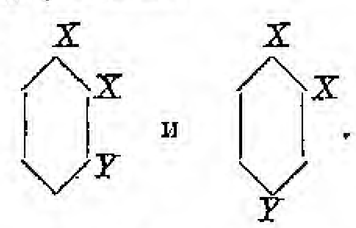
Такъ, *всѣ три* бромсульфокислоты при сплавленіи съ ѣдкимъ кали даютъ резорцинъ (**332**). Вообще, оказалось, что при замѣнѣ сульфогруппы гидроксиломъ при сплавленіи часто наступаетъ перемѣщеніе.

Во избѣжаніе ошибочныхъ заключеній, желательно въ сомнительныхъ случаяхъ контролировать опредѣленіе положенія путемъ переведенія въ нѣсколько другихъ соединеній.

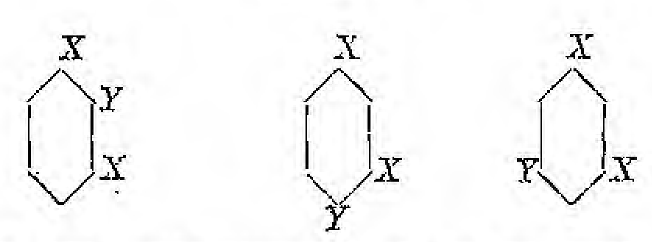
2) *Абсолютное опредѣленіе положенія.* Подъ этимъ разумѣютъ методъ, при которомъ не приходится обращаться къ другимъ ароматическимъ соединеніямъ извѣстнаго строенія.

Общій принципъ для этого указанъ К ё р н е р о м ъ: чтобы узнать, представляютъ ли собой двухзамѣщенные продукты орто- мета- или парасоединенія, опредѣляютъ число соотвѣтствующихъ имъ трехзамѣщенныхъ.

Черезъ введеніе какой-нибудь третьей группы Y въ ортосоединеніе $C_6H_4X_2$ (все равно, одинаково ли Y съ X или нѣтъ) могутъ образоваться *два* изомера, именно:



Въ случаѣ метасоединенія введенія третьей группы обусловливаетъ образованіе *трехъ* изомеровъ:



Наконецъ изъ парасоединенія можно получить только *одинъ* трехзамѣщенный продуктъ:

X Y X

На ряду съ этимъ общимъ методомъ есть еще различные спеціальные; нѣкоторые изъ нихъ можно упомянуть здѣсь. Отсюда будетъ видно, что заключенія, даваемыя ими, вполнѣ совпадаютъ съ заключеніями, полученными на основаніи метода Кёрнера.

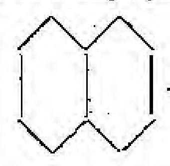
1. Абсолютное опредѣленіе положенія у ортосоединеній.

352. Для орто-ряда, по методу Кёрнера, опредѣлено было строеніе *дибромбензола* съ т. пл. —1°, который даетъ два изомерныхъ нитродибромбензола, равно какъ строеніе *ксилола*, кипящаго при 142° и плавящагося при 28°, и другихъ тѣлъ. Изъ этого ксилола при окисленіи образовалась фталевая кислота, для которой, слѣдовательно, было извѣстно, что она имѣетъ орто-строеніе. Это было установлено также еще совершенно инымъ путемъ, именно, окисленіемъ нафталина. Нафталинъ $C_{10}H_8$ при окисленіи даетъ фталевую кислоту. Отсюда можно заключить, что его строеніе выражается формулой $C_6H_4\{C_4H_4$, т.-е., что группа атомовъ C_4H_4 связана съ бензольнымъ ядромъ въ двухъ мѣстахъ. При обработкѣ нафталина азотной кислотой образуется нитронафталинъ, который при окисленіи переходитъ въ нитрофталевую кислоту. Значитъ и здѣсь группа атомовъ C_4H_4 перешла въ двѣ карбоксильныя группы:

$$O_2N.C_6H_3:C_4H_4 \longrightarrow O_2N.C_6H_3\langle\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

нитронафталинъ — нитрофталевая к.

Но если подвергнуть окисленію амидосоединеніе (нафтиламинъ), полученное возстановленіемъ нитронафталина, то образуется фталевая кислота. Отсюда слѣдуетъ заключить, что группа атомовъ C_4H_4 съ двумя углеродами бензольнаго ядра образуетъ второе бензольное ядро, такъ что нафталинъ выражается формулой:



Окисленіе нитро- и амидонафталина наглядно иллюстрируется слѣдующими схемами:

NO_2 → CO_2H, CO_2H, NO_2 и NH_2 → HO_2C, HO_2C

Отсюда видно, что фталевая кислота должна быть ортосоединеніемъ, потому что если бы для нея принять структуру мета, то нафталину должна принадлежать формула , что сейчасъ же приводитъ къ противорѣчію, такъ какъ въ этомъ случаѣ не изъ *обоихъ* соединеній, изъ нитро- и амидонафталина, при окисленіи могло бы образоваться производное бензола.

2. Абсолютное опредѣленіе положенія у метасоединеній.

353. Ладенбургъ доказалъ, что мезитиленъ есть симметричный триметилбензолъ, слѣдующимъ образомъ:

Если это соединеніе, дѣйствительно, имѣетъ строеніе CH_3, H, CH_3, H, H, CH_3, то три атома водорода, непосредственно связанные съ бензольнымъ ядромъ, должны быть равноцѣнными. Если это можно доказать, то этимъ устанавливается строеніе мезитилена.

Доказательство въ пользу равноцѣнности этихъ трехъ атомовъ водорода заключается въ слѣдующемъ: мезитиленъ подвергался нитрованію, вслѣдствіе чего получилось одно динитросоединеніе; пусть имѣется углеводородъ:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{H}\overset{b}{H}\overset{c}{H} \quad \text{I.}$$

и произвольное динитросоединеніе:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{NO_2}\overset{b}{NO_2}\overset{c}{H} \quad \text{II.}$$

Въ динитросоединеніи одна группа нитро возстановлена и въ образовавшейся амидной группѣ водородъ замѣщенъ ацетиломъ; допустимъ, опять произвольно, что такое ацетильное соединеніе будетъ имѣть формулу:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{NO_2}.\overset{b}{NH}(C_2H_3O)\overset{c}{H}. \quad \text{III.}$$

Послѣднее снова можно нитровать, вслѣдствіе чего должно образоваться:

$$\overset{a}{C_6(CH_3)_3NO_2}.\overset{b}{NH(C_2H_3O)}\overset{c}{NO_2}.$$

Изъ этого соединенія можно удалить ацетиламидную группу $NH(C_2H_3O)$ (омыленіемъ, послѣдующимъ диазотированіемъ и т. д.). Такимъ путемъ получается динитромезитиленъ $C_6(CH_3)_3NO_2HNO_2$, тождественный съ первоначальнымъ динитропродуктомъ, въ которомъ группы нитро стоятъ въ *a* и *b*. Отсюда слѣдуетъ:

$$H_b = H_c.$$

Для дальнѣйшаго доказательства, что и $H_a = H_c$, служилъ *нитромезидинъ ab* (ацетильное производное котораго представлено формулой III).

Съ помощью диазореакціи изъ него можно удалить амидную группу, вслѣдствіе чего образуется:

$$\underset{a\qquad b\ c}{C_6(CH_3)_3NO_2HH} \qquad IV.$$

При возстановленіи и ацетилированіи это соединеніе переходитъ въ *ацетилмезидинъ*: $C_6(CH_3)_3\underset{a}{NH(C_2H_3O)}\underset{b}{H}\underset{c}{H}$.

Послѣднее при нитрованіи дастъ $C_6(CH_3)_3\overset{a}{NH(C_2H_3O)}\overset{b}{NO_2}\overset{c}{H}$; при этомъ безразлично, станетъ ли группа нитро въ *b* или *c*, потому что равноцѣнность этихъ положеній относительно *a* уже доказана.

Теперь, если изъ полученнаго въ концѣ-концовъ соединенія удалить ацетиламидную группу, то образуется мононитромезитиленъ, тождественный съ соединеніемъ IV; слѣдовательно, $a = b = c$; значитъ, равноцѣнность трехъ атомовъ водорода доказана.

На основаніи выясненной такимъ путемъ структуры мезитилена по методу I (**351**) можно вывести структуру многихъ другихъ соединеній.

Напримѣръ, при частичномъ окисленіи мезитиленъ дастъ *мезитиленовую кислоту* $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, изъ которой при перегонкѣ съ известью образуется ксилолъ, который необходимымъ образомъ долженъ быть *m*-ксилоломъ. При окисленіи этого *m*-ксилола была получена изофталевая кислота; откуда слѣдуетъ, что карбоксильныя группы въ ней находятся въ метаположеніи. Эти опредѣленія положенія были подтверждены при помощи метода Кёрнера. Дѣло въ томъ, что Нольтингу удалось приготовить три изомерныхъ нитроксилола, въ которыхъ положенія группъ CH_3 тѣ же самыя, что и въ ксилолѣ, полученномъ изъ мезитиленовой кислоты, вслѣдствіе чего это тѣло опять-таки характеризуется какъ метасоединеніе.

Изъ числа метасоединеній, для которыхъ положеніе замѣщающихъ группъ было опредѣлено независимо, можно назвать *дибромбензолъ* съ т. кип. 220°. Кёрнеръ доказалъ, что этому тѣлу отвѣчаютъ три изомерныхъ трибромбензола и три изомерныхъ нитродибромбензола. Наконецъ, слѣдуетъ еще замѣтить, что *фенилендиаминъ* съ т. пл. 62° можетъ быть полученъ изъ трехъ различныхъ диамидобензойныхъ кислотъ черезъ отщепленіе CO_2, слѣдовательно, онъ долженъ быть также метасоединеніемъ.

Абсолютное опредѣленіе положенія у парасоединеній.

354. Методъ Кёрнера также имѣлъ громадное значеніе для опредѣленія структуры отдѣльныхъ членовъ. Например, изъ *ксилола* съ т. к. 138^0 и т. пл. $+13^0$ былъ полученъ только одинъ нитроксилолъ; фенилендиаминъ съ т. пл. 140^0 удалось приготовить отщепленіемъ CO_2 только изъ одной амидобензойной кислоты.

Эти опредѣленія положенія были подтверждены и другимъ путемъ. Структура, напримѣръ, пара-оксибензойной кислоты была доказана абсолютнымъ путемъ. Она образуется изъ бромбензойной кислоты, а эта, съ своей стороны, изъ бромтолуола, который можетъ быть переведенъ снова въ ксилолъ; изъ этого ксилола окисленіемъ получается терефталевая кислота. Такимъ образомъ, въ *p*-оксибензойной кислотѣ имѣется широкое поле для дальнѣйшихъ опредѣленій положенія.

Доказательство можно провести слѣдующимъ образомъ: при нитрованіи бромбензойной кислоты, получающейся непосредственнымъ бромированіемъ бензойной кислоты, образуются двѣ изомерныя нитробромбензойныя кислоты; при возстановленіи, когда одновременно удаляется атомъ брома, онѣ переходятъ въ одну и ту же амидобензойную кислоту, антраниловую кислоту, которая диазотированіемъ можетъ быть переведена въ салициловую кислоту. Изъ вышеприведенныхъ фактовъ вытекаетъ, что въ обоихъ изомерахъ група нитро связана симметрично относительно карбоксила (**385**), значитъ, въ положеніи 2 или 6, или же 3 или 5, если карбоксильная група стоитъ въ положеніи 1. Тѣмъ же самымъ въ такомъ случаѣ должно быть и положеніе гидроксильной группы въ салициловой кислотѣ. Что касается положенія атома брома, то на основаніи предыдущаго ясно видно, что онъ не можетъ находиться въ положеніи 4; потому что отъ $Br\langle\;\rangle CO_2H$ нельзя было бы произвести двухъ изомерныхъ нитросоединеній, которыя давали бы при возстановленіи одну и ту же амидобензойную кислоту. Поэтому атомъ брома долженъ стоять или въ *m*- или *o*-положеніи къ карбоксилу. Значитъ, приготовленная отсюда оксибензойная кислота съ т. пл. 200^0 должна быть также *m*- или *o*-соединеніемъ. Для изомерной съ ней салициловой кислоты сейчасъ только доказано, что и она также можетъ быть только *m*- или *o*-соединеніемъ. Итакъ, для третьей извѣстной оксибензойной кислоты съ т. пл. 210^0 остается лишь структура пара-соединенія.

Опредѣленіе положенія у трех- и многозамѣщенныхъ производныхъ бензола.

355. Опредѣленіе положенія въ трех- (и много-) значныхъ производныхъ бензола можно сдѣлать большей частью путемъ отысканія связи, въ которой они стоятъ къ двухпроизводнымъ извѣстнаго строенія. Если, напримѣръ, хлорнитранилинъ, $C_6H_3Cl(NO_2)(NH_2)$, съ одной стороны, образуется нитрованіемъ *m*-хлоранилина (I), и онъ же, съ

другой стороны, при замѣщеніи амидной группы водородомъ даетъ *p*-хлорнитробензолъ (II), то структура хлорнитранилина такова:

NH_2 ; NO_2 Cl ; NH_2 Cl (I); NO_2 Cl (II).

Какъ примѣръ болѣе сложнаго случая опредѣленія положенія можно привести *пикриновую кислоту* (340).

Осторожнымъ нитрованіемъ изъ фенола можно получить два мононитрофенола:

(т. пл. 45°) OH NO_2 и (т. пл. 114) OH NO_2.

Эти тѣла должны быть *o*- и *p*-соединеніями, потому что третій нитрофенолъ можетъ быть полученъ изъ *m*-динитробензола (строеніе его извѣстно на основаніи продукта возстановленія, *m*-фенилендіамина) (354) возстановленіемъ въ *m*-нитранилинъ и превращеніемъ послѣдняго черезъ діазосоединеніе въ соотвѣтствующій фенолъ.

Оба нитрофенола при дальнѣйшемъ нитрованіи даютъ одинаковый динитрофенолъ, который поэтому можетъ имѣть только одну формулу OH NO_2 NO_2.

Мононитрофенолъ съ т. пл. 114° при окисленіи переходитъ въ хинонъ, т.-е. является парасоединеніемъ; поэтому для соединенія съ т. пл. 45° остается только строеніе *o*-. Этотъ ортонитрофенолъ даетъ при нитрованіи, кромѣ динитрофенола, 1, 2, 4 (OH въ 1), еще другой, имѣющій строеніе (1, 2, 6)

OH NO_2 NO_2

Потому что, если нагрѣвать метиловый эфиръ послѣдняго соединенія съ алкогольнымъ амміакомъ, то группа OCH_3 замѣщается NH_2 и получаемое тѣло

NH_2 NO_2 NO_2

при замѣщеніи NH_2 водородомъ даетъ обыкновенный, т. е. *m*-динитробензолъ. Теперь мы имѣемъ два динитрофенола извѣстнаго строенія:

OH / NO_2 / NO_2 и HO / NO_2 / NO_2.

Оба при дальнѣйшемъ нитрованіи даютъ пикриновую кислоту, которой, слѣдовательно, нужно приписать строеніе OH / NO_2 / NO_2 / NO_2.

Разъ найдено строеніе этой кислоты, то отсюда слѣдуетъ также положеніе группъ нитро въ обыкновенномъ тринитробензолѣ, такъ какъ это соединеніе при окисленіи легко переходитъ въ пикриновую кислоту (**318**). Поэтому онъ является симметричнымъ соединеніемъ.

Равноцѣнность водородныхъ атомовъ въ бензолѣ.

Въ **263** было сказано, что для бензола неизвѣстно изомеровъ однозамѣщенныхъ продуктовъ. Изъ этого было выведено заключеніе, что всѣ шесть его водородныхъ атомовъ равноцѣнны или тождественны между собой.

Въ пользу этого имѣются болѣе прямыя доказательства; одно изъ нихъ, отличающееся своей простотой, слѣдуетъ привести въ этомъ мѣстѣ; оно принадлежитъ Н о л ь т и н г у:

Обозначимъ шесть водородныхъ атомовъ черезъ *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*; допустимъ произвольно, что въ анилинѣ группа NH_2 занимаетъ положеніе *a*. Съ помощью диазореакціи переводимъ анилинъ въ бромбензолъ, который по методу Фиттига (**268**,**1**) можетъ быть превращенъ въ толуолъ; въ толуолѣ, слѣдовательно, метильная группа находится также въ *a*. При нитрованіи толуола образуются три изомерныхъ нитротолуола (при этомъ очень мало мета). Въ полученныхъ соединеніяхъ мѣсто нитрогруппъ произвольно обозначимъ черезъ *b*, *c* и *d*.

Черезъ возстановленіе изъ нитротолуоловъ получаютъ три толуидина, а изъ нихъ окисленіемъ (при чемъ амидныя группы защищаютъ ацетилированіемъ)—три амидобензойныя кислоты. Такъ какъ изъ нихъ отщепленіемъ CO_2 можно получить анилинъ, то этимъ доказывается тождественность *a*, *b*, *c* и *d*:

$$\underset{a}{C_6H_5NH_2} \longrightarrow \underset{a}{C_6H_5Br} \longrightarrow \underset{a}{C_6H_5.CH_3} \begin{array}{l} \nearrow C_6H_4{<}^{CH_3\ a}_{NO_2\ b} \\ \rightarrow C_6H_4{<}^{CH_3\ a}_{NO_2\ c} \\ \searrow C_6H_4{<}^{CH_3\ a}_{NO_2\ d} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \longrightarrow C_6H_4{<}^{CO_2H\ a}_{NO_2\ b} \searrow \\ \longrightarrow C_6H_4{<}^{CO_2H\ a}_{NO_2\ c} \rightarrow C_6H_5NH_2 \quad a=b=c=d. \\ \longrightarrow C_6H_5{<}^{CO_2H\ a}_{NO_2\ d} \nearrow \end{array}$$

Для доказательства того, что *e* и *f* также тождественны съ четырьмя другими атомами водорода, исходимъ изъ орто-толуидина, въ которомъ при-

немъ CH_3 въ a, NH_2 въ b. Нитрованіемъ его ацетильнаго производнаго и послѣдующимъ отщепленіемъ ацетильной группы получаются четыре изомерныхъ нитро-орто-толуидина; a и b были заняты, значитъ, нитро-группы должны занимать мѣста c, d, e и f. При удаленіи амидной группы образуются четыре нитротолуола ac, ad, ae и af, изъ которыхъ первые два также уже были получены выше: но оказывается, что нитротолуолъ ac тождественъ съ ae (метанитротолуолъ) и af — съ ae (ортонитротолуолъ), что доказываетъ равноцѣнность e съ c и b съ f, а слѣдовательно, этимъ вполнѣ доказана равноцѣнность всѣхъ шести атомовъ водорода въ бензолѣ:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & a\\ NH_2 & b\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}CH_3 & a\\ NH_2 & b\\ NO_2 & c\end{cases};\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3 & a\\ NH_2 & b\\ NO_2 & d\end{cases};\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3 & a\\ NH_2 & b\\ NO_2 & e\end{cases};\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3 & a\\ NH_2 & b\\ NO_2 & f\end{cases}$$

$$C_6H_3(CH_3\,a,\ NH_2\,b,\ NO_2\,c) \rightarrow,\ C_6H_3(CH_3\,a,\ NH_2\,b,\ NO_2\,e) \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_3 & a\\ NO_2 & c=e\end{cases}$$

$$C_6H_3(CH_3\,a,\ NH_2\,b,\ NO_2\,d) \rightarrow,\ C_6H_3(CH_3\,a,\ NH_2\,b,\ NO_2\,f) \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_3 & a\\ NO_2 & b=f\end{cases}$$

Взаимное вліяніе замѣщающихъ группъ

356. весьма значительно и обнаруживается во многомъ; прежде всего уже относительно положенія, которое занимаютъ замѣщающія группы при одновременномъ или послѣдовательномъ введеніи въ бензольное ядро.

Разсмотримъ сначала простѣйшій случай, когда въ однозамѣщенный продуктъ C_6H_5X вводится вторая замѣщающая группа (или элементъ). На основаніи опытовъ, при этомъ одинъ изъ трехъ возможныхъ изомеровъ образуется, какъ главный продуктъ, другой въ количествѣ, уступающемъ первому, тогда какъ третьяго получается лишь весьма незначительное количество. Напримѣръ, при нитрованіи бензойной кислоты при 0°, образуется 80.2% мета-, 18.5% орто- и только 1.3% паранитробензойной кислоты; если нитровать нитробензолъ, то изъ трехъ динитробензоловъ (нитрованіе при 30°) образуется: 90.9% мета-, 8.1% орто- и 1.0% парасоединенія. Иногда находимъ указаніе, что при введеніи какой-нибудь второй группы образуются одинъ или два изомера; но если тщательно поискать третій изомеръ, то въ большинствѣ случаевъ можно найти незначительное количество его; слѣдовательно, по всей вѣроятности, всегда получаются всѣ три изомера, хотя и въ очень неодинаковыхъ количествахъ.

Относительныя количества, въ которыхъ образуются возможные изомеры, зависятъ: 1) отъ имѣющихся уже замѣщающихъ группъ, 2) отъ вводимой группы и 3) отъ температуры, равно какъ другихъ частныхъ условій. Слѣдующая таблица представляетъ обзоръ закономѣрностей замѣщенія, поскольку онѣ зависятъ отъ двухъ первыхъ факторовъ. Цифры въ скобкахъ указываютъ побочные продукты.

Имѣющаяся група въ 1.	Вступающая група становится въ положеніе:				
	Cl	Br	J	SO_3H	NO_2
Cl	4 (2)	4 (2)	4	4	4 (2)
Br	—	4 (2)	—	4	4 (2)
J	—	—	—	—	4 (2)
OH	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
NO_3H	—	3	—	3 (4)	3 (2) (4)
NO_2	3	—	—	3 (2) (4)	3 (2) (4)
SH_2	4	4	4	4	4 (2)
CH_3	4 (2)	4 (2)	—	4 (2)	4 (2)
CO_2H	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
CN	—	4	—	—	3

На основаніи таблицы выходитъ, что существуетъ нѣкоторая противоположность въ образованіи орто- и парапроизводныхъ, съ одной стороны, и метапроизводныхъ, съ другой стороны: или образуются главнымъ образомъ первыя два, или преобладаютъ послѣднія.

Относительно вліянія температуры въ болѣе точно изслѣдованныхъ случаяхъ нитрованія оказалось, что количество побочныхъ продуктовъ бываетъ тѣмъ меньше, чѣмъ ниже берется температура нитрованія.

Указанная противоположность между орто- и парапроизводными, съ одной стороны, и метапроизводными, съ другой, обнаруживается не только при ихъ возникновеніи, но и проявляется въ нѣкоторыхъ свойствахъ.

Вообще, можно сказать: метасоединенія оказываются болѣе стойкими по отношенію къ химическимъ воздѣйствіямъ, нежели орто- и парапроизводныя. Одинъ такой примѣръ мы уже знаемъ (**318**). Вотъ еще другой: орто- и паробромнитробензолъ $C_6H_4BrNO_2$ при дѣйствіи амміака превращаются въ соотвѣтствующіе нитранилины, $C_6H_4{NH_2 \atop NO_2}$, тогда какъ метабромнитробензолъ съ нимъ не реагируетъ.

357. Замѣчательное вліяніе оказываютъ иногда группы въ положеніи орто-: такъ онѣ замедляютъ или совершенно задерживаютъ реакціи, которыя иначе протекаютъ совсѣмъ гладко. Вотъ нѣсколько примѣровъ:

Какъ извѣстно, кислота, растворенная въ абсолютномъ алкоголѣ, почти количественно этерифицируется при пропусканіи хлористаго водорода.

Однако В. Мейеръ и его ученики нашли, что образованіе сложнаго эфира при такихъ условіяхъ совершенно не происходитъ, если двѣ замѣщающія группы стоятъ въ ортоположеніи относительно карбоксила:

CO_2H

X X

но разъ кислота превращена въ эфиръ инымъ путемъ (съ помощью *Ag*-соли и $R.J$), то послѣдній только очень трудно омыляется. При всякомъ другомъ положеніи двухъ группъ эти своеобразныя явленія не обнаруживаются или же по крайней мѣрѣ не въ такой степени.

Діортозамѣщенные кетоны $\left\langle\right\rangle$ с CH_3, CH_3 $CO.R(R{=}C_nH_{2n+1})$ не могутъ превращаться въ оксимы; *о-о*-ксилидинъ $\left\langle\right\rangle$ с CH_3, CH_3 NH_2 обработкой CH_3J не можетъ быть переведенъ въ четырехзамѣщенное аммоніевое основаніе. Пентаметилбензонитрилъ $C_6(CH_3)_5CN$ не можетъ омыляться въ соотвѣтствующую кислоту; въ *о-о*-динитротолуолѣ $\left\langle\right\rangle$ с NO_2, NO_2 $-CH_3$, даже при 200° нельзя обычнымъ путемъ замѣстить водородъ метила галоидомъ; точно такъ же не удается это, разумѣется, и у 1,2,4-динитротолуола и т. д.

Группы, отстоящія дальше, также производятъ иногда аналогичное дѣйствіе: въ симметричномъ тринитробензолѣ легко замѣстить на OCH_3 одну изъ нитрогруппъ, дѣйствіемъ *Na*-метилата, между тѣмъ какъ у тринитротолуола $NO_2\left\langle\right\rangle CH_3$ с NO_2, NO_2 это не удается. Такимъ образомъ, здѣсь метилъ препятствуетъ замѣщенію также той группы нитро, которая стоитъ въ пара-положеніи.

Однако бываютъ также случаи, въ которыхъ орто-замѣщающія группы сообщаютъ способность къ реакціямъ группамъ, стоящимъ между ними.

Гидроароматическія соединенія.

358. Въ природѣ находитъ широкое распространеніе цѣлый рядъ веществъ, которыя по своему содержанію водорода стоятъ между ароматическими соединеніями съ насыщенными боковыми цѣпями и насыщенными жирными соединеніями, и которыя легко могутъ быть переводимы въ ароматическія. Въ кавказской нефти находятъ *нафтены* общей формулы C_nH_{2n}; несмотря на то, что они содержатъ на два водорода меньше, чѣмъ насыщенные углеводороды, C_nH_{2n+2}, они обладаютъ вполнѣ характеромъ насыщенныхъ соединеній, что можно объяснить только тѣмъ, что они не имѣютъ многократной связи, но замкнутый циклъ углеродныхъ атомовъ:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2-CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2-CH_2 & \end{array}$$ (гексаметиленъ, C_6H_{12}).

Какъ продукты растительнаго царства, извѣстны соединенія $C_{10}H_{16}$, *терпены*, которые образуютъ существенную составную часть *эфирныхъ маслъ*. Они содержатъ кромѣ того соединенія $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ и $C_{10}C_{20}O$, къ которымъ относятся различныя *виды камфоры*. Терпены и камфоры легко могутъ быть переводимы въ ароматическія соединенія и поэтому также принадлежатъ къ гидроароматическимъ соединеніямъ. Благодаря успѣхамъ, сдѣланнымъ органической химіей въ этой области, сдѣлалось возможнымъ систематическое разсмотрѣніе этихъ тѣлъ.

Можно получать ихъ двумя принципіально различными путями; во-первыхъ, изъ жирныхъ, во вторыхъ, изъ ароматическихъ соединеній. Сначала слѣдуетъ привести здѣсь нѣсколько примѣровъ того и другого.

Какъ было указано въ **262**, адипиновокислый кальцій при сухой перегонкѣ даетъ кетопентаметиленъ; совершенно также изъ пимелиновокислаго кальція образуется *кетогексаметиленъ* $C_6H_{10}O$:

$$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2.CH_2.COO\\ \\ CH_2.CH_2.CO.O\end{matrix}\right>Ca = CaCO_3 + CH_2\left<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \\ CH_2.CH_2\end{matrix}\right>CO$$

кетогексаметиленъ.

Справедливость этой формулы вытекаетъ изъ того, что это тѣло обнаруживаетъ обыкновенныя свойства кетона, и разведенной азотной кислотой можетъ быть окислено почти количественно въ адипиновую кислоту:

$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CO \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & COOH \\ | & & \\ H_2C & & COOH. \\ & CH_2 & \end{matrix}$$

кетогексаметиленъ — адипиновая к.

Весьма замѣчателенъ синтезъ гексаметиленовыхъ производныхъ изъ этиловаго эфира янтарной кислоты. Подъ вліяніемъ натрія двѣ молекулы его конденсируются въ *сукцинилоянтарный эфиръ* (т. пл. 127°):

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \quad \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ C_2H_5OOC \end{matrix} = \begin{matrix} & CO & \\ H_2C & & CH.CO_2C_2H_5 \\ C_2H_5O_2C.HC & & CH_2 \\ & CO & \end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

этиловый эфиръ янтарной к. — сукцинилоянтарный эфиръ.

При омыленіи и нагрѣваніи соотвѣтствующей свободной кислоты до 200°, она отщепляетъ $2CO_2$ и переходитъ въ *пара-дикетогексаметиленъ* $CO\left<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right>CO$. Кромѣ этого синтеза, структура соединенія

доказывается тѣмъ, что возстановленіемъ его можно перевести въ кетогексаметиленъ.

Второй путь полученія гидроароматическихъ соединеній особенно въ значительной степени упрощенъ изслѣдованіями Сабатье и Сендеренса. Они нашли, что нѣкоторые ароматическіе углеводороды, какъ бензолъ и его гомологи, очень легко гидрогенизуются въ гексаметиленъ и гомологи его, если они въ видѣ паровъ въ смѣси съ водородомъ подвергаются каталитическому дѣйствію тонко раздробленнаго металлическаго никкеля (возстановленнаго изъ окиси):

$$\underset{\text{бензолъ}}{C_6H_6} + 3H_2 = \underset{\text{гексаметиленъ}}{C_6H_{12}}.$$

Бензойная кислота можетъ гидрогенизоваться въ гексагидробензойную, если вносить натрій въ кипящій растворъ ея въ амиловомъ алкоголѣ; фталевыя и другія кислоты высшей основности гидрогенизуются уже при дѣйствіи амальгамы натрія на водный растворъ ихъ натріевыхъ солей.

При обзорѣ гидроароматическихъ соединеній полезно отдѣльно разсматривать производныя цимола, потому что они составляютъ терпеновыя тѣла, отличающіяся нѣкоторыми особенностями. Мы начнемъ съ краткаго очерка другихъ гидроароматическихъ соединеній.

359. Простѣйшимъ представителемъ этого класса тѣлъ является самъ *гексаметиленъ*, который легче всего получается по методу гидрогенизаціи посредствомъ водорода и никкеля, въ качествѣ катализатора. Подобно его гомологамъ, это есть жидкость, прозрачная, какъ вода; точка кипѣнія его лежитъ при 80°, значитъ, очень близко къ бензолу (80.4°). Поэтому не удается фракціонированіемъ сырого продукта гидрогенизаціи отдѣлить гексаметиленъ отъ бензола, который всегда тамъ находится. Для этого пользуются его индифферентностью относительно слабо дымящей сѣрной кислоты или концентрированной азотной, которыя переводятъ бензолъ въ сульфокислоту или нитробензолъ. То и другое соединеніе растворимы въ избыткѣ кислоты, напротивъ того, гексаметиленъ нерастворимъ, такъ что раздѣленіе произвести нетрудно. Чистота гексаметилена лучше всего контролируется его точкой плавленія (**89**), которая лежитъ при + 6.4°, значитъ, также очень близко къ т. пл. бензола (+ 5.4°).

При дѣйствіи хлора, которое особенно энергично происходитъ при дневномъ свѣтѣ, и на прямомъ солнечномъ свѣту идетъ со взрывомъ, образуются продукты замѣщенія, изъ которыхъ фракціонированіемъ можно получить *монохлоргексаметиленъ*, $C_6H_{11}Cl$. Въ этомъ соединеніи хлоръ не легко замѣщается гидроксиломъ; при обработкѣ алкогольнымъ ѣдкимъ кали отщепляется соляная кислота и въ результатѣ этого получается *тетрагидробензолъ* C_6H_{10}, жидкость съ т. кип. 83°—84°, которая обнаруживаетъ всѣ свойства ненасыщеннаго соединенія.

Если смѣсь паровъ фенола и водорода пропускать черезъ тонко раздробленный никкель, то гладко образуется *гексагидрофенолъ*, жидкость, безцвѣтная какъ вода, слегка густоватая; она кипитъ при 160.5°

и при пониженной температурѣ застываетъ въ твердую массу, напоминающую камфору, и плавится + 20°.

Вышеуказанный пара-дикетогексаметиленъ (т. пл. 78°) при осторожномъ возстановленіи амальгамой натрія съ одновременнымъ пропусканіемъ углекислоты переходитъ въ двухзначный алкоголь, *хинитъ*:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2.CH_2 \diagdown}{\diagdown CH_2.CH_2 \diagup}CO + 4H = HCOH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2.CH_2 \diagdown}{\diagdown CH_2.CH_2 \diagup}HCOH.$$

p-дикетогексаметиленъ — хинитъ

Это тѣло существуетъ въ двухъ модификаціяхъ, которыя обозначаются приставками „cis" и „trans"; онѣ могутъ быть раздѣлены при помощи ихъ ацетильныхъ производныхъ. Здѣсь имѣется случай изомеріи пространственнаго характера, какъ это можно видѣть изъ слѣдующаго: рис. 37 (**169**) изображаетъ циклъ пентаметилена; если представить себѣ пятиугольникъ лежащій въ плоскости бумаги, то изъ двухъ свободныхъ единицъ связи у каждаго углерода одна лежитъ впереди, другая сзади плоскости бумаги. Если вообразить, что и циклъ гексаметилена построенъ подобнымъ же образомъ, то получимъ слѣдующую перспективную фигуру:

[шестиугольник с вертикальными чертами у каждой вершины],

при чемъ единицы связи, не участвующія въ образованіи цикла, ради простоты изображены вертикальными чертами. Изомерія хинита объясняется тѣмъ, что въ *cis*-модификаціи обѣ гидроксильныя группы лежатъ на одной сторонѣ шестиугольника, а въ *trans*-модификаціи съ обѣихъ сторонъ по одной гидроксильной группѣ:

cis-хинитъ т. пл. 101° — *trans*-хинитъ т. пл. 139°.

Шестизначный алкоголь, производный гексаметилена, есть *инозитъ*, $C_6H_{12}O_6$, который, слѣдовательно, имѣетъ составъ одинаковый съ гексозами, и благодаря своему сладкому вкусу, а также нахожденію въ различныхъ растеніяхъ, въ сердечныхъ мышцахъ, печени и въ мозгу, долгое время причислялся къ сахарамъ. Но принадлежность его къ производнымъ гексаметилена вытекаетъ изъ того, что при возстановленіи іодистоводородной кислотой онъ переходитъ въ бензолъ, фе-

нолъ и трііодфенолъ, дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора превращается въ хинонъ и замѣщенныя производныя хинона. Наличность шести гидроксильныхъ группъ доказывается образованіемъ шестіацетильнаго производнаго.

Кетогексаметиленъ, образованіе котораго изъ пимелиновой кислоты уже было указано, легче всего получается при пропусканіи паровъ гексагидрофенола черезъ мелко раздробленную мѣдь (**109**,3); онъ кипитъ при 155° и въ щелочномъ растворѣ образуетъ очень красиво кристаллизующійся продуктъ конденсаціи съ бензойнымъ альдегидомъ:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2 + OHC.C_6H_5\\ \\ CH_2.CH_2 + OHC.C_6H_5\end{matrix}\right\rangle CO = 2H_2O + CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.C{=}CH.C_6H_5\\ \\ CH_2.C{=}CH.C_6H_5\end{matrix}\right\rangle CO$$

кетогексаметиленъ — дибензаль-кетогексаметиленъ.

Гидроароматическія карбоновыя кислоты по своимъ свойствамъ близко стоятъ къ жирнымъ кислотамъ. Гексагидробензойная кислота, подобно капроновой имѣетъ прогорклый запахъ; она плавится уже при 29°, т.-е. значительно ниже, чѣмъ бензойная (121.4°). У гидрогенизованныхъ фталевыхъ кислотъ найдены изомеры, которые объясняются подобно изомеріи хинита.

Терпены.

360. Гидрогенизованныя производныя цимола и продукты ихъ замѣщенія соединяютъ подъ именемъ *терпеновъ*. Всѣ они встрѣчаются въ растительномъ царствѣ. Для выдѣленія ихъ изъ органовъ растеній пользуются ихъ летучестью съ водянымъ паромъ. Погонъ состоитъ изъ двухъ жидкихъ слоевъ, изъ которыхъ нижній—вода, а верхній содержитъ въ себѣ терпены. Верхній слой высушивается и фракціонированной перегонкой, преимущественно въ вакуумѣ, раздѣляется на свои составныя части. Для дальнѣйшаго очищенія иногда бываетъ необходимо переводить ихъ въ соединенія, которыя могутъ быть отдѣлены отъ примѣсей, и отсюда уже обратно получаютъ терпены.

Для общей терминологіи многочисленныхъ производныхъ цимола, Байеръ пронумеровалъ углеродные атомы цимола въ слѣдующемъ порядкѣ:

C_7
C (1)
C (6) — C (2)
C (5) — C (3)
C (4)
C_8
C_9 — C_{10}

Двойная связь между двумя *C*-атомами, напр., 3 и 4 указывается знакомъ Δ^3. Насыщенный циклическій углеводородъ $C_{10}H_{20}$, гексаги-

дроцимолъ, получилъ названіе *ментанъ;* онъ не найденъ въ природѣ, но легко можетъ быть полученъ гидрогенизаціей *цимола* водородомъ и никкелемъ. Точка кипѣнія его лежитъ при 170°.

Большой интересъ представляютъ насыщенные *алкоголи* и *кетоны*, производимые отъ ментана. *Ментолъ* или ментанолъ (3) образуетъ главную составную часть мятнаго масла, изъ котораго онъ выдѣляется при охлажденіи въ кристаллическомъ видѣ. Онъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ, которыя имѣютъ сильный запахъ мяты. Точка плавленія его 43°. Ему придаютъ строеніе

```
           CH3
            |
           CH
          /  \
      H2C      CH2
       |        |
      H2C      CHOH   (ментолъ).
          \  /
           CH
            |
           CH
          /  \
       CH3    CH3
```

Что ментолъ есть вторичный алкоголь, это вытекаетъ прежде всего изъ того, что при окисленіи хромовой смѣсью онъ теряетъ два атома водорода и переходитъ въ вещество, имѣющее всѣ свойства кетона; этотъ кетонъ называется *ментономъ*; онъ также находится въ мятномъ маслѣ. Цимольный скелетъ въ ментолѣ можно обнаружить нѣкоторыми его переходами въ цимолъ или его производныя; одинъ изъ этихъ переходовъ доказываетъ также положеніе 3 для гидроксильной группы.

Дѣло въ томъ, что если обработать ментонъ въ растворѣ хлороформа бромомъ, то образуется диброммантанъ, изъ котораго съ помощью хинолина можно отщепить $2HBr$, при чемъ получается *тимолъ*, $CH_3\langle\,\bigcirc\,\rangle C_3H_7$ (с OH в кольце).

Мета-положеніе гидроксила и метила въ тимолѣ вытекаетъ изъ того, что при нагрѣваніи съ фосфорнымъ ангидридомъ тимолъ отщепляетъ пропиленъ и переходитъ въ *мета*-крезолъ (276).

Двухзначный алкоголь, производимый отъ ментана, есть *терпинъ* $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Гидратъ его $C_{10}H_{20}O_2+H_2O$, легко образуется, если оставить стоять въ теченіе нѣсколькихъ дней въ плоскихъ чашкахъ терпентинъ $C_{10}H_{16}$ съ разведенной азотной кислотой и алкоголемъ. Слѣдовательно, терпентинъ поглощаетъ три молекулы воды. *Терпингидратъ* обладаетъ большой способностью кристаллизоваться; при нагрѣваніи

онъ теряетъ одну молекулу воды, послѣ этого при 258° перегоняется безводный терпинъ. Т. пл. гидрата лежитъ при 117°.

Терпинъ можетъ быть полученъ синтетически изъ гераніола (**149**). Если это вещество, изображаемое формулой

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_3}{C}{=}CH.CH_2OH$$

гераніолъ

взбалтывать долгое время съ 5% сѣрной кислотой, то оно поглощаетъ двѣ молекулы воды и почти количественно переходитъ въ терпингидратъ:

```
      CH3                          CH3                            CH3
      |                            |                              |
      C                            C.OH                           C.OH
     / \\                         /    \                         /    \
  H2C    CH                    H2C      CH2                   H2C      CH2
   |      |                     |        |                     |        |
  H2C    CH2OH + 2H2O =        H2C      CH2OH  —  H2O  =      H2C      CH2
     \                             \                             \    /
      CH                            CH2                            CH
      ||                            |                              |
      C                             C.OH                           C.OH
     / \                           /    \                         /    \
  CH3   CH3                     CH3      CH3                   CH3      CH3
  гераніолъ                     терпингидратъ                    терпинъ.
```

На основаніи этого синтеза терпинъ, слѣдовательно, является діоксиментаномъ (1,8). Это представленіе подтверждается слѣдующими аргументами. Во-первыхъ, іодистымъ водородомъ онъ возстановляется въ ментанъ; значитъ онъ заключаетъ въ себѣ скелетъ цимола. Положеніе 8 для одного гидроксила доказывается окисленіемъ терпина азотной кислотой, при чемъ образуется теребиновая кислота. Эта кислота имѣетъ строеніе

```
  ┌──────CO
  │      |
  │     H2C    CO2H,
  │        \   /
  │         CH
  │         |
  │         C
  └─O      / \
        CH3   CH3
```

которое опредѣленно указываетъ на то, что одна гидроксильная группа находится въ данномъ положеніи.

Строеніе самой теребиновой кислоты доказывается синтезомъ изъ бромянтарнаго эфира и ацетона въ присутствіи цинка:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CO + Br.\underset{\displaystyle CH_2.CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}}.CO_2C_2H_5 + Zn = \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\overset{\displaystyle ZnBr \atop O}{C} - \underset{\displaystyle CH_2.CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}}.CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C - CH.CO_2H_5$$

$$\begin{array}{l} | \qquad | \\ O \qquad | \\ OC.CH_2 \end{array}$$ тerебиновая кислота.

Для положенія второй гидроксильной группы на основаніи синтеза терпина изъ гераніола имѣется выборъ между положеніями 1 или 2. Если бы гидроксилъ стоялъ въ положеніи 2, то этотъ атомъ углерода былъ бы асимметрическимъ. Терпинъ же недѣятеленъ, и никогда еще неудавалось разложить его на дѣятельные компоненты.

Если у терпина отнять воду, то наряду съ другими тѣлами (см. ниже) получается соединеніе $C_{10}H_{18}O$, которое не обладаетъ ни кетонными, ни алкогольными свойствами. Оно тождественно съ *цинеоломъ*, который является составной частью очень многихъ эфирныхъ маселъ; особенно богато имъ эвкалиптовое масло и масло цитварнаго сѣмени (Oleum cinae). На основаніи образованія и свойствъ, *цинеолу* придаютъ строеніе

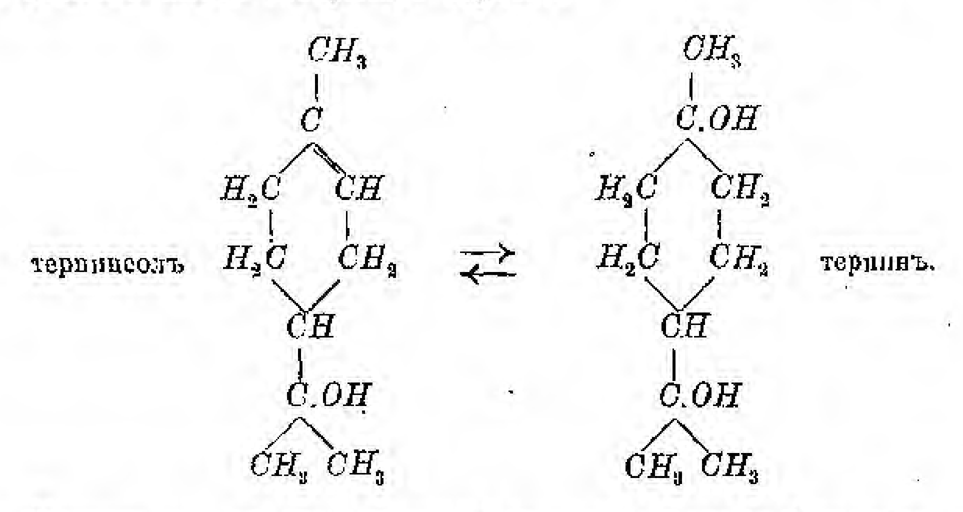
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C\text{------} \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \qquad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \qquad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ | \\ C\text{------} \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$ цинеолъ.

361. Среди ненасыщенныхъ производныхъ ментана также встрѣчаются очень важныя соединенія.

Углеводороды $C_{10}H_{18}$ (*ментены*) съ двойной связью въ ихъ молекулѣ не представляютъ большого интереса. Но отъ нихъ производятся алкоголь терпинеолъ и кетонъ пулегонъ, которые слѣдуетъ здѣсь упомянуть.

Терпинеолъ, $C_{10}H_{18}O$, встрѣчается въ нѣкоторыхъ эфирныхъ маслахъ; онъ имѣетъ запахъ фіалокъ и сирени, плавится 35° и кипитъ 218°. Онъ очень близко стоитъ къ терпину; при взбалтываніи съ разведенной сѣрной кислотой онъ переходитъ въ терпингидратъ; наоборотъ, это соединеніе подъ вліяніемъ того же самаго реагента легко отщепляетъ воду и снова образуетъ терпинеолъ. Поэтому, что касается его

строенія, то оно должны быть очень близко къ строенію терпина; вопросъ можетъ быть только еще о томъ, какая изъ его гидроксильныхъ группъ выдѣляется съ водороднымъ атомомъ въ видѣ воды. Если принять во вниманіе, что терпинеолъ извѣстенъ въ дѣятельной формѣ, то легко понять, что это должна быть гидроксильная группа 1, и алкоголь долженъ имѣть слѣдующее строеніе



Потому что въ этой формулѣ углеродный атомъ 4 является асимметрическимъ; вода теряется между углеродными атомами 4, 8; потеря воды при 8, 9 (или 10) или 1, 7 не производила бы асимметрическаго атома углерода.

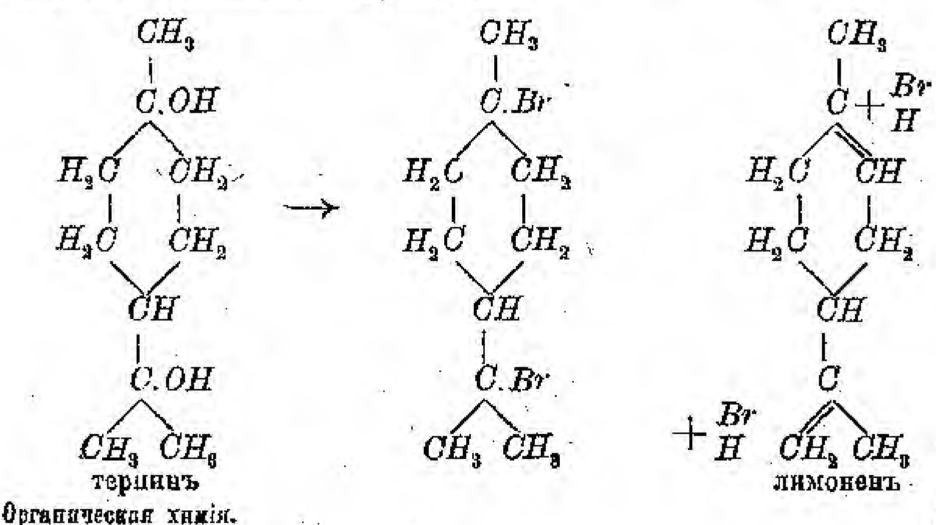
Пулегонъ, $C_{10}H_{16}O$, есть главная составная часть дешеваго полейнаго масла (Mentha pulegium); онъ кипитъ при 222° и имѣетъ запахъ въ родѣ мяты. Образованіе оксима характеризуетъ его, какъ кетонъ; при возстановленіи натріемъ и алкоголемъ онъ присоединяетъ 4 водорода и переходитъ въ ментолъ, откуда слѣдуетъ, что карбонильная группа занимаетъ въ молекулѣ положеніе 3. Двойная связь лежитъ между углеродными атомами 4 и 8, потому что какъ при окисленіи, такъ и при нагрѣваніи съ водой, пулегонъ отщепляетъ ацетонъ;

```
          CH3                        CH3
          |                          |
          CH                         CH
        /    \                     /    \
     H2C      CH2               H2C      CH2
      |        |                 |        |
     H2C      CO     + 4 H =    H2C      CHOH
        \    /                     \    /
          C                          CH
          ‖                          |
          C                          CH
        /   \                      /   \
     CH3     CH3                CH3     CH3
      пулегонъ                    ментолъ.
```

Изъ *ненасыщенныхъ производныхъ ментана съ двумя двойными связями* слѣдуетъ указать прежде всего углеводороды терпиноленъ, *d*- и *l*-лимоненъ, а также ихъ рацемическое тѣло дипентенъ. Они имѣютъ формулу $C_{10}H_{16}$. Терпиноленъ кипитъ при 185°; онъ образуется при кипяченіи терпинеола съ растворомъ щавелевой кислоты, причемъ отщепляется одна молекула воды. Теоретически это можетъ происходить двумя путями:

```
      CH3                        CH3                        CH3
       |          I               |            II            |
       C                          C                          C
     /   \\                     /   \\                     /   \\
  H2C     CH                 H2C     CH                 H2C     CH
   |       |     — H2O =      |       |       или        |       |
  H2C     CH2                H2C     CH2                H2C     CH2
     \   /                      \   /                      \   /
      CH                          C                         CH
       |                          ||                         |
      C.OH                        C                          C
     /    \                     /   \                      //  \
  CH3     CH3                CH3     CH3                CH2     CH3
  терпинеолъ                 терпиноленъ              d- и l-лимоненъ.
```

Терпиноленъ оптически недѣятеленъ и произошелъ изъ дѣятельнаго тѣла, поэтому онъ долженъ утратить свой асимметрическій атомъ углерода. Такой случай имѣется въ формулѣ I, потому что въ формулѣ II углеродный атомъ 4 асимметриченъ, какъ въ самомъ терпинеолѣ. Напротивъ того, формулу II признаютъ за оптически дѣятельнымъ *лимоненомъ*, который былъ найденъ въ очень многихъ эфирныхъ маслахъ и сортахъ терпентина. Онъ имѣетъ пріятный запахъ въ родѣ лимона. Строеніе его вытекаетъ, съ одной стороны, изъ того, что онъ образуется изъ терпинеола путемъ отщепленія воды кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ; съ другой стороны, присоединяя $2HBr$, онъ даетъ тотъ же самымъ дибромидъ, какой получается изъ терпина замѣщеніемъ гидроксиловъ бромовъ:



При смѣшиваніи равныхъ вѣсовыхъ частей *d*- и *l*-лимонена образуется *дипентенъ*, который также находится въ терпентинѣ. Онъ даетъ, какъ и лимонены, хорошо кристаллизующіяся тетрабромпроизводныя, откуда вытекаетъ присутствіе двухъ двойныхъ связей въ его молекулѣ.

Сюда же относится важный кетонъ, $C_{10}H_{14}O$, *карвонъ*. Онъ представляетъ главную составную часть тминнаго масла и имѣетъ его характерный запахъ; т. к. его 228°. По своему строенію онъ близко стоитъ къ *карвакролу*:

```
      CH3                     CH3
       |                       |
       C                       C
      / \                     // \
   HC    C.OH              HC    CO
   |      |       ←        |      |
   HC    CH               H2C    CH2  ,
     \  //                  \   /
       C                     CH
       |                      |
      CH                      C
     /  \                   //  \
  CH3    CH3             CH2     CH3
   карвакролъ               карвонъ.
```

который образуется изъ карвона нагрѣваніемъ съ ѣдкимъ кали. Карвакролъ имѣетъ гидроксильную группу при углеродѣ 2, такъ какъ при нагрѣваніи съ фосфорнымъ ангидридомъ отщепляетъ пропиленъ и даетъ орто-крезолъ. Вслѣдствіе этого въ карвонѣ принимаютъ то же самое положеніе для карбонильной группы. Что карвонъ представляетъ собой кетонъ, это выходитъ на основаніи образованія оксима (карвоксимъ).

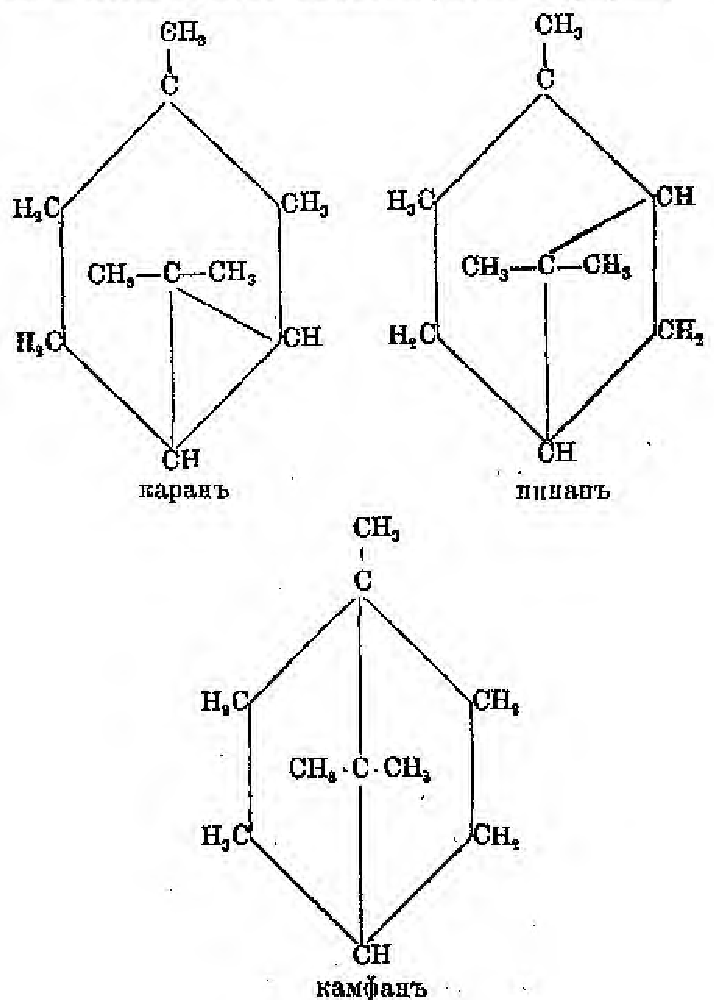
Карвоксимъ получается также и въ томъ случаѣ, если къ лимонену присоединить хлористый нитрозилъ, а потомъ отщепить HCl:

```
      CH3                    CH3                            CH3
       |                      |                              |
       C                     C.Cl                            C
      / \\                   /   \                          // \
  H2C    CH              H2C      C=NOH                  HC     C=NOH
   |      |    + NOCl =   |       |          — HCl =      |      |
  H2C    CH2             H2C     CH2                     H2C    CH2
     \  /                   \   /                           \  /
      CH                     CH                              CH
       |                      |                              |
       C                      C                              C
     //  \                  //  \                          //  \
  CH2     CH3            CH2     CH3                    CH2     CH3
   лимоненъ                                              карвоксимъ
```

Отсюда выходитъ, что въ карвонѣ двойная связь $\Delta^{8.9}$. Для другой двойной связи приведенный способъ образованія допускаетъ еще выборъ между Δ^{6} или $\Delta^{1.7}$. Между тѣмъ, такъ какъ при образованіи терпинеола изъ терпина двойная связь возникаетъ также между двумя углеродными атомами цикла, то и здѣсь это также вѣроятно. Впрочемъ, правильность вышеприведенной формулы карвона можетъ быть строго доказана распаденіемъ молекулы, но ближе касаться этого мы не можемъ.

Полициклическіе терпены.

362. Существуетъ цѣлый рядъ углеводородовъ $C_{10}H_{16}$, въ которыхъ нужно допустить только одну двойную связь, потому что они могутъ присоединять только два однозначныхъ атома или группы. Такъ какъ они разнятся на четыре водородныхъ атома отъ циклическаго насыщеннаго ментана, то въ нихъ необходимо должна быть еще одна циклическая связь. И такія соединенія и ихъ производныя стоятъ въ близкой связи съ цимоломъ; большей частью, они могутъ быть переведены въ этотъ углеводородъ или его производныя. Опытъ показалъ, что это второе замыканіе цикла можетъ совершаться тремя способами, какъ показываютъ нижеслѣдующія формулы:



Третичный углеродный атомъ изопропильной-группы принимаетъ участіе въ замыканіи цикла (или „моста"), образуя въ каранѣ триметиленовый циклъ, въ пинанѣ—тетра-, въ камфанѣ пентаметиленовый циклъ. Въ этой последовательности мы разсмотримъ нѣкоторыхъ представителей трехъ такихъ группъ.

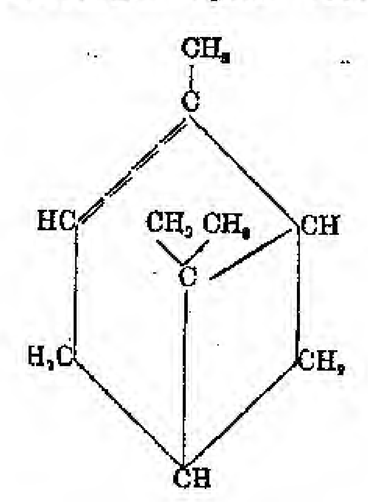
Самъ каранъ неизвѣстенъ; но извѣстенъ насыщенный кетонъ *каронъ*:

```
              CH3
              |
              CH
            /    \
       H2C        CO
        |          |
       H2C        CH           каронъ.
          \      /  \    CH3
           CH —— C <
                         CH3
```

Это—природный продуктъ. Строеніе его вытекаетъ изъ того, что онъ можетъ быть переведенъ какъ въ производныя *p*-цимола (разрывъ триметиленоваго цикла 3,8), такъ и въ производныя метацимола (разрывъ связи 4,8).

Въ группѣ пинана наиболѣе важнымъ представителемъ является *пиненъ*, $C_{10}H_{16}$. Онъ образуетъ главную составную часть терпентина и поэтому также имѣетъ очень важное техническое значеніе. Онъ оптически дѣятеленъ и извѣстенъ въ лѣвовращающей и правовращающей модификаціи, а также въ видѣ недѣятельной. Онъ кипитъ при 150°. Присутствіе двойной связи доказывается присоединеніемъ соляной кислоты. Если пропускать сухой хлористоводородный газъ въ охлажденный терпентинъ, то выдѣляется соединеніе $C_{10}H_{16}.HCl$, которое получило названіе *искусственной камфоры*, потому что по внѣшнему виду, а также по запаху оно имѣетъ сходство съ камфорой. Пиненъ легко присоединяетъ также хлористый нитрозилъ.

За пиненомъ въ настоящее время вообще признано строеніе



присутствіе тетраметиленоваго цикла допускается между прочимъ по тому, что благодаря этому легче всего можно объяснить строеніе нѣкоторыхъ продуктовъ его окисленія *пиноновой и пиновой кислоты*.

363. Въ группѣ камфоры наибольшій интересъ представляетъ *камфора*, $C_{10}H_{16}O$. Едва ли найдется другое органическое соединеніе, которое такъ много и въ столь различныхъ направленіяхъ было изслѣдовано. Обыкновенная, правовращающая камфора (*японская камфора*) добывается перегонкой съ водянымъ паромъ древесины камфарнаго дерева. Она представляетъ собой бѣлую мягкую кристаллическую массу, которая возгоняется уже при обыкновенной температурѣ и обладаетъ своеобразнымъ запахомъ. Она плавится при 178.7° и кипитъ при 209.1°.

Камфора есть насыщенный кетонъ, потому что она не можетъ давать продукты присоединенія, и образуетъ оксимъ. При возстановленіи она переходитъ во вторичный алкоголь, *борнеолъ*:

$$\underset{\text{камфора}}{C_9H_{16}.CO} + 2H = \underset{\text{борнеолъ}}{C_9H_{16}.CHOH}.$$

На ряду съ карбонильной группой молекула камфоры содержитъ одну метиленовую группу. Какъ показано въ **203**, въ группѣ—$CH_2.CO$— водородъ, при дѣйствіи амилнитрита и алкоголята натрія, легко замѣщается оксимной группой. Въ такомъ случаѣ здѣсь образуется *изонитрозокамфора* (т. пл. 153°).

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{=}NOH. \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

Изъ этого соединенія можетъ быть удалена оксимная группа, при чемъ получается *хинонъ* $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$. Если на него дѣйствовать перекисью водорода, то циклъ расщепляется отъ присоединенія $2OH$, и образуется *камфорная кислота* $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO_2H \\ \\ CO_2H \end{matrix}\right.$, которая можетъ быть получена и непосредственно изъ камфоры кипяченіемъ ея съ азотной кислотой. Отсюда ясно, что знаніе строенія камфорной кислоты опредѣляетъ строеніе камфоры. Обыкновенная камфорная кислота вращаетъ вправо; она плавится при 187°. Извѣстны четыре оптически дѣятельныя камфорныя кислоты, именно, право- и лѣвовращающая, и кромѣ того право- и лѣвовращающая *изокамфорныя кислоты*, которыя имѣютъ ту же самую структуру, что и сама камфорная кислота. Отсюда слѣдуетъ, что въ молекулѣ камфорной кислоты должны находиться два неодинаковыхъ асимметрическихъ углеродныхъ атома (**191**).

При энергичномъ окисленіи камфорной кислоты образуется трехосновная, оптически дѣятельная *камфороновая кислота*, структура которой подтверждается какъ распаденіемъ, такъ и синтезомъ. Если она подвергается сухой перегонкѣ, то распадается на *триметилянтар-*

ную кислоту, изомаслянную, двуокись углерода и *уголь*, что объясняется слѣдующей формулировкой:

$$\begin{array}{ccc} (CH_3)_2{=}C.CO_2H & (CH_3)_2{=}C.CO_2H & (CH_3)_2{=}C.CO_2H+ \\ | & | & \\ CH_3.C.CO_2H \;= & CH_3.C.CO_2H \quad и = & CH_3.C.CO_2H. \\ | & & | \\ CH_2.CO_2H & +C+H_2+CO_2 & CH_3+CO_2 \end{array}$$

Синтезъ ея приводитъ къ той же самой структурной формулѣ. На этомъ основанiи можно построить формулу камфорной кислоты, которая также превосходно объясняетъ ея остальныя свойства:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} CO_2H \quad CO_2H \\ | \qquad\quad | \\ | \quad CH_3-C-CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} \mathbf{C}-CO_2H \\ \qquad\quad CH_3 \end{array} & \begin{array}{l} CH_2 - \mathbf{C}H - CO_2H \\ | \qquad | \\ | \quad CH_3.C.CH_3 \\ | \qquad | \\ CH_2 - \mathbf{C}-CO_2H \\ \qquad CH_3 \end{array} & \begin{array}{l} CH_2 - \mathbf{C}H - CH_2 \\ | \qquad | \qquad | \\ | \quad CH_3.C.CH_3 \quad | \\ | \qquad | \qquad | \\ CH_2 - \mathbf{C} \cdots\cdots CO \\ \qquad CH_3 \end{array} \\ \text{камфороновая к.} & \text{камфорная к.} & \text{камфора.} \end{array}$$

Для нея подходитъ затѣмъ вышеприведенная формула камфоры (предложена Бредтомъ). Какъ видно, эта формула камфорной кислоты заключаетъ въ себѣ два асимметрическiе неодинаковые атомы углерода, которые въ формулахъ отмѣчены жирнымъ шрифтомъ.

Положенiе карбонильной группы въ камфорѣ слѣдуетъ изъ ея перехода въ карвакролъ подъ влiянiемъ iода; въ этомъ соединенiи гидроксильная группа стоитъ въ орто-положенiи относительно метила (см. выше). Если замѣстить iодомъ гидроксильную группу въ борнеолѣ, который содержитъ группу $CHOH$ на мѣстѣ карбонила, то этотъ *iодистый борнилъ* можно возстановить въ *камфанъ*:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ | \quad CH_3.C.CH_3 \quad | \\ | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH_2 - C - CH_2 \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

камфанъ.

Но съ переходомъ CO въ CH_2 исчезли оба асимметрическiе атомы углерода камфоры. Дѣйствительно, камфанъ оказывается оптически недѣятельнымъ.

Формула камфоры содержитъ изопропильную группу и поэтому объясняетъ легкiй переходъ камфоры въ цимолъ, при нагрѣванiи ея съ пятисѣрнистымъ фосфоромъ.

Наконецъ, слѣдуетъ еще указать, что Комппа удалось произвести полный синтезъ камфорной кислоты, благодаря чему вышеприведенная ея формула, а также и формула самой камфоры, можетъ считаться окончательно установленной.

Бензольныя ядра, связанныя между собой углеродомъ.

Простѣйшій случай здѣсь такой, что два бензольныхъ ядра непосредственно связаны другъ съ другомъ. Сюда относятся тѣла, въ которыхъ сцѣпленіе бензольныхъ ядеръ совершается посредствомъ одного или нѣсколькихъ атомовъ углерода. Нѣкоторыя такія тѣла мы разсмотримъ подробнѣе.

Дифенилъ, $C_6H_5.C_6H_5$,

364. можетъ получаться синтезомъ Фиттига изъ бромбензола и натрія. Раньше мы уже познакомились (**291**) съ другой реакціей, при которой образуются производныя дифенила, именно, перегруппировка гидразобензола въ бензидинъ. Если удалить диазотированіемъ амидныя группы послѣдняго, то образуется дифенилъ. Въ этомъ заключается доказательство строенія бензидина.

Простѣйшій способъ приготовленія дифенила состоитъ въ нагрѣваніи іодбензола съ мелкораздробленной мѣдью до 220°. Другой способъ указанъ въ **303**,6. При окисленіи дифенилъ даетъ бензойную кислоту, что точно такъ же, какъ и образованіе его по способу Фиттига, опредѣляетъ строеніе дифенила.

Число возможныхъ продуктовъ замѣщенія дифенила, естественно, значительно больше, чѣмъ у бензола; монозамѣщенныя могутъ являться въ трехъ формахъ, смотря потому, становится ли замѣщающая группа въ положеніе *o*-, *m*- или *p*-относительно связи двухъ бензольныхъ ядеръ; у какого нибудь двухзамѣщеннаго производнаго группы могутъ находиться въ одномъ или въ обоихъ бензольныхъ ядрахъ и т. д.

Техническое значеніе имѣетъ бензидинъ, потому что отъ него производятся многія азокраски.

Дифенилметанъ, $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$,

365. можно приготовить дѣйствіемъ хлористаго бензила $C_6H_5.CH_2Cl$ на бензолъ въ присутствіи $AlCl_3$; вмѣсто перваго можно употреблять хлористый метиленъ CH_2Cl_2. Гомологи получаются дѣйствіемъ концентрированной сѣрной кислоты на альдегиды или кетоны въ присутствіи бензола; такъ, изъ уксуснаго альдегида образуется *as*-дифенилэтанъ (*as*—несимметричный):

$$CH_3.C\begin{matrix}H \\ O\end{matrix} + \begin{matrix}H\,C_6H_5 \\ H\,C_6H_5\end{matrix} = CH_3.C\begin{matrix}H \\ \end{matrix}\!\!<\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

дифенилэтанъ.

Такъ какъ для этихъ синтезовъ можно брать, вмѣсто бензола, его производныя, то такимъ путемъ можно добыть много производныхъ дифенилметана.

Дифенилметанъ кристаллизуется, плавится уже при 26° и кипитъ при 262°; онъ имѣетъ запахъ апельсиновъ. При окисленіи хромовой кислотой онъ переходитъ въ *бензофенонъ* (**300**).

Дифенилметанъ, въ которомъ связаны между собой бензольныя ядра, называется *флуоренъ* $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$. Онъ образуется при пропусканіи паровъ дифенилметана черезъ накаленную трубку; флуоренъ кристаллизуется изъ спирта въ видѣ флуоресцирующихъ пластинокъ; этому свойству онъ обязанъ своимъ названіемъ; съ пикриновой кислотой онъ даетъ соединеніе, кристаллизующееся въ красныхъ иглахъ.

Строеніе флуорена вытекаетъ на основаніи слѣдующаго: при окисленіи его образуется *дифениленкетонъ* (флуореновъ), формула котораго $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$, такъ какъ онъ получается сухой перегонкой *Ca*-соли дифеновой кислоты:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4.CO|O \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4.|CO\,O \end{matrix}\right\} Ca.$$

Въ свою очередь, дифеновая кислота можетъ быть получена съ помощью бензидиновой перегруппировки *m*-гидразобензойной кислоты и послѣдующимъ элиминированіемъ амидныхъ группъ:

$$(C_6H_4(CO_2H))NH-NH(C_6H_4(CO_2H)) = H_2N(C_6H_3(CO_2H))-(C_6H_3(CO_2H))NH_2$$

Одновременно отсюда слѣдуетъ, что карбонильная группа дифениленкетона стоитъ въ орто-положеніи относительно связи двухъ бензольныхъ ядеръ, откуда слѣдуетъ строеніе для флуоренона I, для флуорена II:

I — флуоренонъ: два бензольныхъ ядра, связанныя между собой и группой *CO*.

II — флуоренъ: два бензольныхъ ядра, связанныя между собой и группой CH_2.

Затѣмъ, оно подтверждается тѣмъ, что флуоренъ при еще болѣе сильномъ окисленіи даетъ только фталевую кислоту. Водородъ его группы CH_2 можетъ замѣщаться каліемъ.

При окисленіи флуорена окисью свинца при 310⁰—360⁰ образуется *дидифениленэтенъ* (т. пл. 188⁰)

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix},$$

соединеніе интенсивно краснаго цвѣта; см. 262.

Трифенилметанъ

366. образуется дѣйствіемъ хлористаго алюминія на хлористый бензилиденъ $C_6H_5.CHCl_2$ и бензолъ, затѣмъ изъ бензойнаго альдегида и бензола подъ вліяніемъ водоотнимающихъ средствъ ($ZnCl_2$), или изъ хлороформа, бензола и $AlCl_3$. Онъ представляетъ собой красивыя безцвѣтныя призмы съ т. пл. 93°, т. к. 359°.

Многія важныя краски, *розанилины*, являются производными этого углеводорода.

Для приготовленія ихъ исходятъ не изъ самаго трифенилметана, но изъ простѣйшихъ соединеній, которыя путемъ конденсаціи или окисленія переводятъ въ производныя трифенилметана. При этомъ образованіе краски проходитъ три фазы, какъ это видно изъ слѣдующаго примѣра полученія *малахитовой зелени*.

При нагрѣваніи бензойнаго альдегида съ диметиланилиномъ и хлористымъ цинкомъ образуется *тетраметилдіамидотрифенилметанъ*:

$$C_6H_5C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} H|\langle\quad\rangle N(CH_3)_2 \\ H|\langle\quad\rangle N(CH_3)_2 \end{matrix} = H_2O + C_6H_5C\begin{matrix} H \\ \end{matrix}\begin{matrix} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Это тѣло носитъ названіе *лейкомалахитовая зелень*. „Метановый атомъ углерода" въ трифенилметанѣ здѣсь доставляется углероднымъ атомомъ альдегидной группы. При окисленіи (PbO_2 въ растворѣ H_2SO_4) образуется соотвѣтствующій карбинолъ $C_6H_5C{:}[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$,
$$\underset{OH}{|}$$

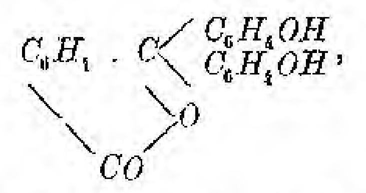
который, подобно исходному лейкосоединенію, является безцвѣтнымъ кристаллическимъ веществомъ. Какъ аминовое основаніе, онъ способенъ образовать соли; дѣйствительно, онъ растворяется въ кислотахъ, при чемъ здѣсь получаются безцвѣтныя соли аминоваго основанія. Но если растворъ его нагрѣть, то происходитъ отщепленіе воды, и благодаря этому получается интенсивно зеленая краска, которая, въ формѣ двойной соли съ хлористымъ цинкомъ или въ видѣ щавелевокислой соли, продается подъ названіемъ *малахитовой зелени*. Отщепленіе воды можно толковать различнымъ образомъ; обыкновенно допускаютъ, что оно протекаетъ по слѣдующей схемѣ:

$$\underset{|\overline{OH}|}{C_6H_5.C}\begin{matrix} C_6H_4.N(CH_3)_2HCl \\ C_6H_4.N(CH_3)_2|\overline{H}|Cl \end{matrix} - H_2O = C_6H_5.C\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2HCl \\ \langle\quad\rangle = \underset{Cl}{\underset{|}{N(CH_3)_2}}. \end{matrix}$$

Согласно такому представленію, мы имѣемъ дѣло съ процессомъ, аналогичнымъ образованію хинона изъ гидрохинона, гдѣ безцвѣтный гидрохинонъ переходитъ въ интенсивно желтый хинонъ.

Этотъ переходъ въ „хиноидную" форму примѣняется и во многихъ другихъ случаяхъ для объясненія образованія цвѣтныхъ веществъ, какъ при превращеніи безцвѣтнаго фенолфталеина (**322**) въ его красныя металлическія соединенія.

Бернтсенъ доказалъ, что названный индикаторъ въ безцвѣтномъ состояніи представляетъ собой лактонъ



напротивъ того, его красныя соли являются соединеніями карбоксильной кислоты съ одной хиноидной группой:

$$C_6H_4 - C \begin{cases} C_6H_4OH \\ C_6H_4 = O \end{cases}$$
$$| \\ COOMe$$

Если изъ нихъ выдѣляется кислотами свободный фенолфталеинъ, то онъ переходитъ (какъ псевдокислоты) снова въ безцвѣтную форму лактона; но переходъ здѣсь наступаетъ моментально. Хиноидная группа $: C_6H_4 : O$ вообще имѣетъ сильныя хромофорныя свойства.

Такимъ образомъ, являются три фазы, которыя можно различать при образованіи краски:

I. Образованіе *лейкооснованія*, производнаго отъ $H.C(C_6H_4NH_2)_3$;

II. Образованіе *цвѣтного основанія*, производнаго отъ

$$HO.C(C_6H_4NH_2)_3;$$

III. Образованіе самой *краски*, производной отъ $C \begin{cases} (C_6H_4NH_2HX)_2 \\ C_6H_4 = NH_2X \end{cases}$

Возстановленіемъ краски можно обратно перевести въ лейкооснованія. Для этого необходимы два атома водорода.

Въ кристаллвіолетѣ (гексаметилтриамидотрифенилметанъ) очень ясно обнаруживается одно явленіе, которое наблюдалось и у другихъ основныхъ веществъ. Именно, если къ раствору соли названнаго основанія (съ 1 эквивалентомъ кислоты) прибавить одинъ эквивалентъ щелочи, то жидкость вначалѣ окрашена, имѣетъ сильно щелочную реакцію и проводитъ электрическій токъ; но мало-помалу она обезцвѣчивается, перестаетъ давать щелочную реакцію, и электропроводность ея исчезаетъ. Теперь жидкость заключаетъ въ себѣ цвѣтное основаніе. Такое отношеніе вполнѣ аналогично отношенію кислотъ, которыя переходятъ въ псевдокислоты. Поэтому цвѣтное основаніе слѣдуетъ разсматривать, какъ *псевдооснованіе*. Сейчасъ же послѣ прибавленія эквивалентнаго количества $NaOH$ къ кристаллвіолету въ растворѣ имѣется настоящее основаніе

$$\begin{matrix} (CH_3)_2N.C_6H_4 \\ (CH_3)_2N.C_6H_4 \end{matrix} > C = \langle \quad \rangle = N \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ OH \end{matrix},$$

которое, впрочемъ (при 25⁰), по истеченіи нѣсколькихъ часовъ переходитъ въ цвѣтное основаніе (псевдооснованіе):

$$\begin{matrix} (CH_3)_2N.C_6H_4 \\ (CH_3)_2N.C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 - N(CH_3)_2. \\ OH \end{matrix}$$

Также и другія основныя вещества, какъ и сюда относящіяся, Ганчъ нашелъ возможнымъ характеризовать, какъ псевдооснованія.

Для образованія *парарозанилина* смѣсь *p*-толуидина (1 моль) съ анилиномъ (2 моля) окисляютъ съ помощью нитробензола. При этомъ метилъ толуидина даетъ „метановый атомъ углерода" трифенилметана:

$$CH_3\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4.NH_2\\C_6H_5.NH_2\\C_6H_5.NH_2\end{array}\right. + 3O = \begin{array}{l}HO\\ \quad C\end{array}\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{array}\right. + 2H_2O.$$

Это „цвѣтное основаніе" образуетъ съ кислотами красную краску; отъ щелочей оно выдѣляется въ свободномъ видѣ. При возстановленіи цинковой пылью и соляной кислотой оно переходитъ въ *паралейканилинъ* $HC(C_6H_4NH_2)_3$, безцвѣтное кристаллическое основаніе съ т. пл. 148°, которое окисленіемъ снова можетъ быть превращено въ цвѣтное основаніе. Строеніе паралейканилина вытекаетъ на основаніи діазореакціи, благодаря которой удаляются амидныя группы и образуется трифенилметанъ. Наоборотъ, нитрованіемъ трифенилметана и послѣдующимъ возстановленіемъ полученнаго тринитросоединенія можно перейти къ паралейканилину. Окисленіемъ послѣдняго получается тріамидотрифенилкарбинолъ, который при обработкѣ кислотами, выдѣляя воду (именно такъ, какъ малахитовая зелень), даетъ краску:

$$\underset{OH}{C}\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2HCl\end{array}\right. - H_2O = C\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4{=}NH_2Cl\end{array}\right.$$

Другое важное производное трифенилметана есть *розанилинъ*, который образуется, совершенно аналогично, при окисленіи смѣси анилина, *o*-толуидина и *p*-толуидина въ молекулярныхъ количествахъ, при чемъ метановый атомъ углерода происходитъ отъ *p*-толуидина:

$$\underset{p\text{-толуидинъ.}}{H_2N.C_6H_4.CH_3} + \underset{o\text{-толуидинъ.}}{C_6H_4(CH_3)NH_2} + C_6H_5.NH_2 + 3O = HO.C\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\NH_2\end{array}\right.\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{array}\right. + 2H_2O.$$

Въ качествѣ окислителя примѣняется главнымъ образомъ нитробензолъ.

HCl-соль розанилиноваго основанія съ *однимъ* эквивалентомъ кислоты есть *фуксинъ*, который въ твердомъ видѣ состоитъ изъ красныхъ зеленыхъ, съ металлическимъ блескомъ кристалловъ, но растворяясь въ водѣ, даетъ интенсивно красный растворъ.

Цвѣтъ фуксиновыхъ растворовъ обусловливается однозначнымъ катіономъ $(C_{19}H_{18}N_3)^{\cdot}$; дѣло въ томъ, что такой растворъ почти сполна іонизируетъ, такъ какъ его молекулярная электропроводность при дальнѣйшемъ разжиженіи увеличивается лишь очень мало. Растворы всѣхъ фуксиновыхъ солей (хлористо-, бромистоводородной, сѣрнокислой

и т. д.) при равномъ молекулярномъ разжиженіи даютъ также одинаковый спектръ поглощенія, что указываетъ на общую составную часть (катіонъ).

Фуксинъ растворяется почти безъ окраски въ большомъ количествѣ соляной кислоты, такъ какъ соли розанилина съ 3 эквивалентами кислоты имѣютъ желтый цвѣтъ; красный однозначный катіонъ переходитъ въ желтый трехзначный. Однако, эти соли легко подвергаются гидролизу, потому что при вливаніи солянокислаго раствора въ воду опять появляется красное окрашиваніе.

Извѣстно много производныхъ парарозанилина и розанилина, въ которыхъ водородные атомы амидныхъ группъ замѣщены жирными радикалами R (**323**). Всѣ они являются красками. Чѣмъ больше онѣ содержатъ метильныхъ группъ, тѣмъ больше краска приближается къ фіолетовой. Пентаметилпарарозанилинъ имѣется въ продажѣ подъ названіемъ *метилвіолетъ*. Если въ каждой амидной группѣ розанилина замѣстить по одному водороду фениломъ, то получается чистая синяя краска, *анилиновая синька*

Первоначально радикалы R дѣйствительно вводили въ парарозанилинъ и розанилинъ обычнымъ путемъ съ помощью RCl или же RJ. Но въ настоящее время работаютъ болѣе практичнымъ методомъ. Такъ, метилвіолетъ готовятъ окисленіемъ диметиланилина съ помощью бертолетовой соли и хлорной мѣди, при чемъ одна изъ метильныхъ группъ доставляетъ метановый атомъ C.

Анилиновая синька (хлористый трифенилрозанилинъ) готовится изъ розанилина нагрѣваніемъ съ анилиномъ и какой-нибудь слабой кислотой, напримѣръ, бензойной к.). Амидныя группы при этомъ замѣщаются анилидными группами, а освобождающійся аммiакъ связывается кислотой. Этотъ процессъ совершенно аналогиченъ образованію дифениламина изъ солянокислаго анилина и свободнаго анилина (**284**).

367. Извѣстны также краски, образующіяся изъ *гидроксильныхъ* производныхъ трифенилметана; впрочемъ, онѣ меньше цѣнятся, такъ какъ труднѣе фиксируются; напримѣръ, диазотированіемъ розанилина можно приготовить *розоловую кислоту*:

$$C \begin{cases} C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases} \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4{=}O \end{cases}$$

Малахитовая зелень, а также парарозанилиновыя и розанилиновыя краски непосредственно окрашиваютъ шерсть и шелкъ, ситецъ— съ протравой.

Въ **321** было сказано, что фиксированіе красокъ на растительныхъ или животныхъ волокнахъ нужно разсматривать, какъ химическое соединеніе вещества волоконъ съ краской, т.-е. аналогично образованію солей. Здѣсь можно привести доказательство въ пользу этого. Основаніе розанилина безцвѣтно; но если погрузить шелкъ или шерсть въ безцвѣтный растворъ этого основанія, то они окрашиваются какъ разъ такъ, какъ будто бы прибавлена кислота. Это явленіе можно объяснить только допустивши, что въ волокнѣ находится вещество, которое даетъ съ безцвѣтнымъ основаніемъ нѣчто въ родѣ соли.

Другія краски, имѣющія связь съ трифенилметаномъ, представляютъ собой вышеуказанные (**327**) фталеины.

Гомбергъ изслѣдовалъ дѣйствіе цинка на бензольный растворъ трифенилхлорметана; образуется $ZnCl_2$ и растворъ содержитъ соединеніе, которое можетъ быть осаждено ацетономъ или этиловымъ эфиромъ муравьиной кислоты. Это тѣло на основаніи анализа и кріоскопическаго опредѣленія молекулярнаго вѣса оказывается *трифенилметиломъ* $(C_6H_5)_3C$ и представляетъ первый примѣръ вещества съ трехзначнымъ углероднымъ атомомъ; оно обнаруживаетъ весьма сильную способность къ присоединенію; на воздухѣ сразу поглощаетъ кислородъ и переходитъ въ перекись $(C_6H_5)_3CO-OC(C_6H_5)_3$; моментально обезцвѣчиваетъ растворъ іода съ образованіемъ іодистаго трифенилметила; съ эфиромъ трифенилметилъ даетъ кристаллическое соединеніе состава $2(C_6H_5)_3C+(C_2H_5)_2O$, въ которомъ атомъ кислорода можно считать четырехзначнымъ. Съ большимъ числомъ другихъ соединеній онъ соединяется, давая также продукты присоединенія.

Молекулярный вѣсъ этого соединенія былъ опредѣленъ кріоскопическимъ путемъ и найденъ вдвое больше. Хотя это и можно приписать ассоціированію молекулъ трифенилметила, однако нельзя отрицать возможность бимолекулярной формулы $(C_6H_5)_3.C.C.(C_6H_5)_3$, по которой это соединеніе должно было быть гексафенилэтаномъ. Въ настоящее время это весьма интересное соединеніе представляетъ слѣдующую дилемму: или приходится разсматривать его, какъ трифенилметилъ, значитъ, нужно допустить въ немъ трехзначный углеродъ; или же это есть гексафенилэтанъ, причемъ чрезвычайно легкая окисляемость и расщепленіе молекулы являются единственными въ своемъ родѣ. Въ какомъ смыслѣ будетъ рѣшенъ выборъ между этими двумя допущеніями, этого пока еще нельзя сказать.

Дибензилъ.

368. Дибензилъ можетъ получаться дѣйствіемъ натрія на хлористый бензилъ:

$$C_6H_5.CH_2|Cl+Na_2+Cl|H_2C.C_6H_5=C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5+2NaCl.$$

Слѣдовательно, его можно обозначать, какъ *симметричный дифенилэтанъ*, Т. пл. 52°.

Симметричный *дифенилэтиленъ*, $C_6H_5.CH=CH.C_6H_5$, (т. пл. 125°) обыкновенно называется *стильбенъ*. Онъ можетъ быть приготовленъ различными путями; характерно его образованіе при нагрѣваніи воднаго раствора Na-производнаго фенилнитрометана, который при этомъ гладко расщепляется на стильбенъ и азотистокислый натрій.

$$2C_6H_5.CH:NO.ONa=C_6H_5.CH:CH.C_6H_5+2NaNO_2.$$

Присоединеніемъ брома и послѣдующимъ отщепленіемъ $2HBr$ изъ стильбена получается *толанъ*, $C_6H_5.C\equiv C.C_6H_5$, который осторожнымъ возстановленіемъ опять можетъ быть превращенъ въ стильбенъ.

p-діамидостильбенъ, $H_2N.C_6H_4.C=C.C_6H_4.NH_2$ получается изъ хлористаго *p*-нитробензила, $ClH_2C.C_6H_4.NO_2$, дѣйствіемъ алкогольнаго ѣдкаго кали при чемъ образующійся сперва *p*-динитростильбенъ, переходитъ при возстановленіи въ діамидосоединеніе. Онъ служитъ исходнымъ матеріаломъ для приготовленія красокъ.

369. Производныя дибензила получаются конденсаціей двухъ молекулъ бензойнаго альдегида, подъ вліяніемъ ціанистаго калія: такъ образуется бензоинъ:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}H\longrightarrow\\O+\end{matrix}\;\begin{matrix}O\\H\end{matrix}C.C_6H_5 = C_6H_5.CO.CHOH.C_6H_5.$$
бензоинъ.

Бензоинъ имѣетъ характеръ кетоноалкоголя, потому что, присоединяя два H-атома, переходитъ въ двухзначный алкоголь *гидробензоинъ*, $C_6H_5.CHOH.CHOH.C_6H_5$, а при окисленіи образуетъ дикетонъ, *бензилъ*, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$. Въ бензоинѣ имѣется характерный для сахаровъ комплексъ $-CHOH-CO-$ (**206**) и, на самомъ дѣлѣ, у этого тѣла оказываются характерныя реакціи сахаровъ: такъ, оно возстановляетъ щелочный растворъ мѣди и образуетъ осазонъ.

Бензилъ представляетъ собой кристаллическое тѣло желтаго цвѣта. Какъ дикетонъ, онъ присоединяетъ двѣ молекулы гидроксиламина и даетъ диоксимъ.

При нагрѣваніи съ алкогольнымъ ѣдкимъ кали бензилъ, присоединяя 1 моль воды, претерпѣваетъ интрамолекулярное превращеніе, которое имѣетъ сходство съ образованіемъ пинаколина изъ пинакона (**156**); получается *бензиловая кислота*:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CO.CO.C_6H_5\\+\;\;H\;OH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\COOH.\end{matrix}$$
бензиловая к.

Конденсированные бензольные циклы.

Во введеніи къ второй части (**259**) уже было дано опредѣленіе конденсированныхъ циклическихъ системъ; подъ этимъ разумѣются тѣла съ нѣсколькими бензольными ядрами, которыя имѣютъ нѣкоторые общіе атомы углерода. Такія соединенія находятся въ высшихъ фракціяхъ каменноугольнаго дегтя (**267**).

Вторая и третья фракція, карболовое, креозотовое масло, содержатъ вмѣстѣ съ фенолами главнымъ образомъ *нафталинъ*. Антраценовое масло содержитъ *антраценъ*, *фенантренъ* и еще нѣкоторые другіе углеводороды. Здѣсь можно разсмотрѣть только три названныя соединенія.

I. Нафталинъ, $C_{10}H_8$,

370. находится въ очень большомъ количествѣ въ каменноугольномъ дегтѣ и отсюда легко добывается въ чистомъ видѣ. Сырые кристаллы нафталина, выдѣляющіеся при охлажденіи изъ фракціи 170°—230°, сперва отжимаютъ для удаленія жидкихъ примѣсей и затѣмъ нагрѣваютъ съ небольшимъ количествомъ концентрированной сѣрной кислоты для того, чтобы перевести примѣси другихъ соединеній въ нелетучія сульфокислоты. Послѣ этого нафталинъ перегоняется съ водянымъ паромъ или возгоняется.

Нафталинъ кристаллизуется въ блестящихъ пластинкахъ; плавится при 80° и кипитъ при 218°; въ водѣ не растворяется, но легко

растворимъ въ горячемъ алкоголѣ и эфирѣ; холодный алкоголь растворяетъ лишь мало нафталина; онъ имѣетъ весьма характерный запахъ и, несмотря на высокую точку кипѣнія, очень летучъ. Нафталинъ всегда примѣшанъ къ свѣтильному газу, что увеличиваетъ освѣтительную силу послѣдняго. Нафталинъ находитъ широкое примѣненіе въ производствѣ красокъ. Нахожденіе его въ каменноугольномъ дегтѣ объясняется тѣмъ, что очень многія соединенія при пропусканіи ихъ паровъ черезъ раскаленную трубку даютъ нафталинъ. Аналогичный процессъ совершается, очевидно, въ ретортахъ на газовыхъ заводахъ.

Для нафталина уже была (**353**) установлена структурная формула:

Эта формула подтверждается многими синтезами.

Такъ, одно гидроксильное соединеніе нафталина (α-нафтолъ) образуется при нагрѣваніи фенилизокротоновой кислоты:

фенилизокротоновая к. $-H_2O=$ α-нафтолъ.

Нафталинъ обладаетъ вполнѣ характеромъ ароматическаго углеводорода. Такъ, при обработкѣ азотной кислотой даетъ нитросоединеніе, съ сѣрной кислотой—сульфокислоту; гидроксильныя соединенія имѣютъ характеръ феноловъ; амидосоединенія могутъ диазотироваться и т. д. Точно такъ же, какъ для бензола, не удалось найти какую-нибудь формулу для нафталина, которая была бы удовлетворительна во всѣхъ отношеніяхъ. Правда, одна формула, аналогичная бензольной формулѣ **Кекуле**

имѣетъ много за себя данныхъ, однако трудно представить ее пространственно.

Вопросъ о внутреннемъ строеніи бензола и нафталина, а также другихъ конденсированныхъ циклическихъ системъ не имѣетъ, впрочемъ, практическаго значенія, такъ какъ всѣ изомеры могутъ быть предсказаны съ помощью нижеуказанной упрощенной схемы, при которой внутреннее строеніе не играетъ роли.

371. *Число изомерныхъ продуктовъ замѣщенія*, необходимымъ образомъ, гораздо больше, чѣмъ у бензола. Число ихъ вполнѣ соотвѣтствуетъ тому, которое нужно ожидать по приведенной формулѣ; благодаря этому она получаетъ дальнѣйшее подтвержденіе.

При структурѣ

$$\text{Нафталин: } H_1,\ H_2,\ H_3,\ H_4,\ H_5,\ H_6,\ H_7,\ H_8$$

возможны *два* изомера для однозамѣщеннаго. Дѣло въ томъ, что замѣщеніе можетъ происходить или при томъ атомѣ углерода, который непосредственно связанъ съ однимъ изъ двухъ общихъ атомовъ углерода (1,4,5 или 8) или же при другихъ, которые равноцѣнны между собой. Въ самомъ дѣлѣ, извѣстны два ряда изомерныхъ однозамѣщенныхъ продуктовъ, которые обозначаютъ черезъ α-, если замѣщенъ водородъ 1,4,5 или 8, и черезъ β-, если замѣщенъ водородъ 2,3,6 или 7.

Число *двухзамѣщенныхъ* весьма велико: если замѣщающія группы одинаковы, то возможны 10 изомеровъ, а если онѣ различны, то—14 изомеровъ; всѣ они дѣйствительно были получены.

Само собой разумѣется, число изомеровъ будетъ гораздо больше въ случаѣ трехъ одинаковыхъ замѣщающихъ группъ и еще больше, въ случаѣ неодинаковыхъ. Мѣсто замѣщающихъ группъ въ настоящее время большей частью обозначается цифрами, которыми пронумерованы C-атомы на вышеуказанной схемѣ. Замѣщеніе мѣстъ 1,8 и 4,5 называется также *пери*-положеніе, которое въ нѣкоторомъ отношеніи обнаруживаетъ сходство съ орто-положеніемъ. *Перинафталиндикарбоновая* кислота,

$$C_{10}H_6(CO_2H)_2$$

можетъ, напримѣръ, давать ангидридъ, подобно ортофталевой кислотѣ.

372. Въ виду значительнаго числа изомеровъ, встрѣчающихся у производныхъ нафталина, опредѣленіе положенія во многихъ случаяхъ представляется весьма затруднительнымъ; извѣстно много производныхъ, въ которыхъ положеніе замѣщающихъ группъ является еще сомнительнымъ. Вообще, въ ряду нафталина приложимы тѣ же самыя правила для опредѣленія положенія, какъ и въ ряду бензола: соединенія съ неизвѣстнымъ положеніемъ группъ переводятъ въ соединенія опредѣленнаго строенія.

Другое важное средство для опредѣленія положенія составляетъ здѣсь окисленіе, благодаря которому возможно не только опредѣлять, находятся ли замѣщающія группы въ одномъ или въ разныхъ ядрахъ, но и дѣлать заключеніе относительно ихъ взаимнаго положенія. До-

пустимъ, напримѣръ, требуется опредѣлить положеніе нитро-группъ въ одномъ динитронафталинѣ. Если такое соединеніе даетъ при окисленіи фталевую кислоту, то понятно, что обѣ группы нитро находились въ *одномъ* ядрѣ, и притомъ, въ ядрѣ, разрушенномъ при окисленіи. Если образуется динитрофталевая кислота, то обѣ группы нитро также находились въ одномъ и томъ же ядрѣ. Если провести опредѣленіе положенія для полученной динитрофталевой кислоты, то это укажетъ положеніе группъ нитро въ нафталинѣ. Наконецъ, если бы продуктъ окисленія оказался мононитрофталевой кислотой, то это означало бы, что въ каждомъ ядрѣ находилось по одной группѣ NO_2, и положеніе одной NO_2-группы опредѣляется изслѣдованіемъ этой нитрофталевой кислоты.

Продукты замѣщенія.

373. Гомологи нафталина (метил-, этил- и т. д.) имѣютъ мало значенія; они могутъ получаться какъ по методу Фиттига, такъ и по методу Фриделя и Крафтса (**268**, 1 и 2). *α-метилнафталинъ* — жидкость съ т. к. 240°—242°, *β-метилнафталинъ* — твердое тѣло съ т. пл. 32°. При окисленіи они даютъ *α-* и *β-нафтойныя кислоты*, которыя соотвѣтствуютъ бензойной кислотѣ и даютъ при перегонкѣ съ известью нафталинъ.

При дѣйствіи хлора или брома на кипящій нафталинъ образуются *α*-хлор- или бромнафталинъ, въ которыхъ галоиды болѣе подвижны, чѣмъ въ соотвѣтствующихъ соединеніяхъ бензола; однако, и при кипяченіи со щелочами они остаются безъ измѣненія. То же самое относится и къ *β*-соединеніямъ, которыя не образуются при непосредственномъ дѣйствіи галоида на нафталинъ, но могутъ получаться изъ другихъ *β*-соединеній (амидо-, сульфопроизводныя и т. д.) по методамъ, разсмотрѣннымъ при бензолѣ.

374. Важное значеніе представляетъ, для опредѣленія положенія въ производныхъ нафталина, продуктъ дѣйствія концентрированной азотной кислоты на нафталинъ, *α-нитронафталинъ*. При возстановленіи онъ переходитъ въ нафтиламинъ, который, съ своей стороны, черезъ диазосоединеніе можетъ быть переведенъ въ тотъ же самый нафтолъ, который образуется изъ фенилизокротоновой кислоты (**370**); поэтому онъ долженъ быть *α*-соединеніемъ.

Положеніемъ группы нитро въ этомъ нитронафталинѣ опредѣляется строеніе очень многихъ другихъ однозамѣщенныхъ продуктовъ, такъ какъ кромѣ гидроксила на ея мѣсто можно поставить еще другіе атомы или группы. Всѣ эти тѣла принадлежатъ къ *α*-ряду; слѣдовательно, изомеры должны быть *β*-соединеніями.

α-нитронафталинъ представляетъ собой желтаго цвѣта кристаллическое вещество съ т. пл. 61°; изомерное *β*-соединеніе также желтаго цвѣта и плавится при 79°.

375. Двѣ изомерныя *моносульфокислоты* образуются нагрѣваніемъ нафталина съ концентрированной сѣрной кислотой; обѣ кристаллизуются и весьма гигроскопичны. Если реакцію вести при нагрѣваніи лишь до 80°, то обѣ образуются одновременно; но если температуру

повысить до 160°, то получается только β-кислота, потому что α-соединеніе при этой температурѣ переходитъ въ β-кислоту.

При сплавленіи съ ѣдкимъ кали изъ сульфокислотъ образуются нафтолы $C_{10}H_7OH$, аналогичные фенолу. Они встрѣчаются также въ каменноугольномъ дегтѣ. *α-нафтолъ* плавится при 95° и кипитъ при 282°; *β-нафтолъ* плавится при 122° и кипитъ при 288°. Гидроксилы въ нафтолахъ замѣщаются легче, чѣмъ въ фенолѣ; въ щелочахъ нафтолы растворяются. Водный растворъ α-нафтола даетъ съ хлорнымъ желѣзомъ хлопчатый осадокъ фіолетоваго цвѣта, напротивъ того, β-нафтолъ даетъ зеленое окрашиваніе, при этомъ осаждается *β-динафтолъ* $HO.C_{10}H_6.C_{10}H_6.OH$. Фіолетовый осадокъ, который даетъ α-нафтолъ, по всей вѣроятности, представляетъ собой желѣзное соединеніе *α-динафтола*.

376. *α- и β-нафтиламины* $C_{10}H_7NH_2$ могутъ быть получены возстановленіемъ соотвѣтствующихъ нитросоединеній; впрочемъ, ихъ готовятъ большей частью нагрѣваніемъ α- или β-нафтола съ $ZnCl_2.2NH_3$ или $CaCl_2.4NH_3$. α-нафтиламинъ — твердое тѣло, т. пл. 50°, имѣетъ запахъ кала. β-нафтиламинъ, т. пл. 112°, почти лишенъ запаха. Далѣе, оба изомера различаются тѣмъ, что соли α-соединенія съ хлорнымъ желѣзомъ или другими окисляющими веществами даютъ синій осадокъ, тогда какъ соли β-соединенія не реагируютъ съ ними.

Нафтиламины находятъ широкое примѣненіе въ техникѣ для приготовленія *конго* и *бензопурпурина*, очень важныхъ, потому что они ложатся на шерсть безъ протравы. Они называются „субстантивными красками".

Конго красная образуется дѣйствіемъ нафтиламинсульфокислоты на діазотированный бензидинъ. Натріевая соль этой кислоты представляетъ краску:

$$\underset{\text{бензидинъ}}{H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{хлористый діазоній бензидина}}{ClN_2.C_6H_4-C_6H_4.N_2Cl} +$$

$$\underset{\text{нафтиламинсульфокислота}}{2C_{10}H_6\begin{cases}SO_3H\\NH_2\end{cases}} \longrightarrow \underset{\text{конго красная}}{\begin{matrix}NaO_3S\\H_2N\end{matrix}\Big>C_{10}H_5N{:}N.C_6H_4.C_6H_4.N{:}N.C_{10}H_5\Big<\begin{matrix}SO_3Na\\NH_2\end{matrix}}$$

Сама кислота синяго цвѣта. Бензопурпурины отличаются отъ конго только тѣмъ, что каждое изъ двухъ бензольныхъ ядеръ бензидиноваго остатка содержитъ метильную группу.

377. Здѣсь слѣдуетъ указать еще другія производныя нафталина съ нѣсколькими замѣщающими группами:

Динитро-α-нафтолъ получается дѣйствіемъ азотной кислоты на α-нафтолмоно- или дисульфокислоту, при чемъ группы сульфо- замѣщаются группами нитро. Na-соль (*желть* Марціуса) непосредственно окрашиваетъ шерсть и шелкъ въ золотистожелтый цвѣтъ. При нитрованіи α-нафтолтрисульфокислоты образуется динитронафтолсульфокислота, калійная соль которой представляетъ продажную *нафталиновую желть*; по отношенію къ свѣту она прочнѣе желти Марціуса.

Нафтіоновая кислота, *1.4-нафтиламинсульфокислота*,

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$$

оказывается однимъ изъ наиболѣе давно извѣстныхъ производныхъ нафталина.

Она кристаллизуется и въ водѣ мало растворима; получается сульфированіемъ *α*-нафтиламина; готовится технически для полученія конго и другихъ красокъ. Растворы ея солей обнаруживаютъ интенсивную красно-синюю флуоресценцію.

α-нафтохинонъ, $C_{10}H_6O_2$, образуется при окисленіи многихъ *α*-производныхъ нафталина или опредѣленныхъ двухпроизводныхъ (см. ниже). Впрочемъ, большей частью его готовятъ окисленіемъ самого нафталина кипящимъ растворомъ хромовой кислоты въ ледяной уксусной,—способъ, не имѣющій ничего аналогичнаго у бензола. Изъ алкоголя онъ кристаллизуются въ яркожелтыхъ иглахъ съ т. пл. 125°, походитъ на бензохинонъ не только по цвѣту, но и по другимъ свойствамъ; такъ, онъ имѣетъ столь же рѣзкій запахъ, весьма летучъ — легко возгоняется уже при 100°,—и легко можетъ возстановляться въ диоксинафталинъ (сѣрнистой кислотой). Поэтому мы въ правѣ приписать этому тѣлу строеніе, аналогичное бензохинону, именно:

O
H
H
O

Соотвѣтственно этому нафтохинонъ даетъ при окисленіи фталевую кислоту, чѣмъ подтверждается допущеніе, что оба атома кислорода находятся въ *одномъ* ядрѣ. Далѣе, онъ реагируетъ съ гидроксиламиномъ, образуя оксимъ. Имѣя структурную формулу *α*-нафтохинона, можно опредѣлить строеніе другихъ двухпроизводныхъ. Дѣло въ томъ, что если выдѣленіе замѣщающихъ группъ при окисленіи какого-нибудь такого производнаго приводитъ къ названному хинону, то это доказываетъ, что имѣется 1.4-производное.

β-нафтохинонъ, $C_{10}H_6O_2$, образуется при окисленіи амидонафтола (1,2), слѣдовательно, онъ имѣетъ строеніе:

O.
O

Его свойства существенно отличаются отъ свойствъ *α*-хинона; онъ кристаллизуется въ красныхъ иглахъ и разлагается уже при 100°, не плавясь, значитъ, онъ не летучъ, а также не имѣетъ запаха. Сѣрнистой кислотой возстановляется въ 1.2-диоксинафталинъ.

Продукты присоединенія нафталина.

Всѣ стадіи гидрогенизаціи нафталина извѣстны, начиная отъ $C_{10}H_{10}$, *дигидронафталина*, до $C_{10}H_{20}$, *додекагидронафталина*, съ постепеннымъ возрастаніемъ на два атома водорода. Первое изъ названныхъ соединеній получается изъ нафталина дѣйствіемъ натрія и

алкоголя. При окисленіи изъ него образуется *о*-фенилендиуксусная кислота, что объясняется слѣдующей структурной формулой:

нафталинъ $\xrightarrow{+2H}$ дигидронафталинъ $\rightarrow$ *о*-фенилен-диуксусная к.

Значитъ, водородъ распредѣлился къ коньюгированнымъ двойнымъ связямъ (**134**) при 1 и 4, соотвѣтственно теоріи Тиля.

Изъ числа гидрогенизованныхъ замѣщенныхъ нафталина лучше всего изучены тетрагидронафтиламины, и при томъ установлено, что присоединеніе водорода у нихъ происходитъ только въ одномъ ядрѣ. Это вытекаетъ между прочимъ на основаніи окисленія.

Если β-нафтиламинъ возстановлять натріемъ въ кипящемъ амиловомъ алкоголѣ, то образуется *тетрагидросоединеніе*, $C_{10}H_{11}NH_2$, которое по своимъ свойствамъ является почти вполнѣ жирнымъ соединеніемъ: оно имѣетъ сильно щелочную реакцію, поглощаетъ изъ воздуха CO_2, пахнетъ амміакомъ и не даетъ діазосоединеній. Четыре атома водорода вступаютъ въ бензольное ядро, въ которомъ находится амидная группа:

потому что при окисленіи хамелеономъ получается гидрокоричн-*о*-карбоновая кислота, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, образованіе которой хорошо согласуется съ указанной структурной формулой, если окисленіе направляется на атомъ углерода, связанный съ NH_2.

Тетрагидросоединеніе не присоединяетъ брома, а это опять доказываетъ, что четыре *H*-атома присоединены къ *одному* ядру. Если бы въ каждое ядро вступило по два водородныхъ атома, то образовалось бы тѣло съ двойными связями, которое должно моментально присоединять бромъ. Слѣдовательно, тетрагидросоединеніе можно разсматривать, какъ бензолъ, имѣющій насыщенную боковую цѣпь — $—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—CH_2—$, связанную съ двумя углеродами въ положеніи орто.

α-нафтиламинъ также можетъ возстановляться натріемъ въ амиловомъ алкоголѣ. Однако, образовавшееся при этомъ *тетрагидросоединеніе* вполнѣ отличается отъ предыдущаго, потому что у него сохранились всѣ характерныя свойства ароматическихъ аминовъ; оно

можетъ диазотироваться и не имѣетъ амміачнаго запаха. Строеніе этого соединенія нагладно представляется формулой:

$$\begin{array}{c} H_2 \quad H \\ H_2 \qquad\qquad H \\ H_2 \qquad\qquad H \\ H_2 \quad NH_2 \end{array};$$

здѣсь опять всѣ четыре H-атомы должны быть присоединены къ одному ядру, потому что и это соединеніе не присоединяетъ брома, и притомъ на этотъ разъ къ тому ядру, которое не содержитъ NH_2. Въ пользу этого прежде всего говоритъ то, что продуктъ возстановленія вполнѣ сохранилъ характеръ ароматическаго амина; во-вторыхъ, то, что при окисленіи хамелеономъ удаляется кольцо, содержащее NH_2, причемъ образуется *адипиновая кислота*:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2\ CO_2H \\ | \\ CH_2\ CO_2H \\ CH_2 \end{array}$$

Такимъ образомъ, *тетрагидро-α-нафтиламинъ* слѣдуетъ разсматривать, какъ анилинъ, въ которомъ насыщенная боковая цѣпь $— CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 —$ на своихъ двухъ концахъ связана съ атомами углерода въ положеніи орто.

II. Антраценъ $C_{14}H_{10}$.

379. Антраценъ находится въ каменноугольномъ деттѣ лишь въ незначительномъ количествѣ; содержаніе его колеблется между 0.25—0.45°/₀. Тѣмъ не менѣе онъ является исходнымъ матеріаломъ для приготовленія одной важной краски, ализарина.

Антраценъ добывается изъ антраценоваго масла (**267**). Дальнѣйшимъ фракціонированіемъ его получаютъ такъ наз. 50°/₀ *антраценъ*; послѣдній смѣшиваютъ съ третью по вѣсу поташа и перегоняютъ изъ желѣзныхъ ретортъ. Благодаря этому вмѣстѣ съ другими примѣсями удаляется и *карбазолъ* $\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>\!NH$, который содержится въ значительномъ количествѣ въ антраценѣ, такъ какъ онъ превращается въ нелетучее калійное соединеніе $(C_6H_4)_2NK$. Погонъ состоитъ почти сполна изъ антрацена и фенантрена, которые раздѣляются съ помощью сѣрнистаго углерода, въ которомъ фенантренъ трудно растворимъ. Въ концѣ-концовъ, антраценъ вполнѣ очищается кристаллизаціей изъ бензола.

Онъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ, блестящихъ пластинкахъ, красиво флуоресцирующихъ синимъ цвѣтомъ. Т. пл. 213°, т. к. 360°. Антраценъ легко растворяется въ кипящемъ бензолѣ, трудно въ алкоголѣ и эфирѣ; антраценъ даетъ соединеніе съ пикриновой кислотой $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$ съ т. пл. 138°.

Извѣстны разные способы образованія антрацена, которое даютъ понятіе о его строеніи. Особенно пригоденъ въ этомъ отношеніи синтезъ, открытый Аншютцемъ, изъ бензола, тетрабромэтана и хлористаго алюминія:

$$C_6H_6 + \begin{array}{c}Br.CHBr\\ |\\ Br.CHBr\end{array} + C_6H_6 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH\\ |\\ CH\end{array}\right\rangle C_6H_4 + 4HBr.$$

Синтезъ показываетъ, что антраценъ состоитъ изъ двухъ бензольныхъ ядеръ, связанныхъ группой C_2H_2, эта группа C_2H_2 въ обоихъ бензольныхъ ядрахъ занимаетъ орто-положеніе (доказательство см. **381**) и поэтому строеніе антрацена должно быть представлено схемой:

CH

CH

антраценъ

Судя по этой структурной формулѣ антрацена, число теоретически возможныхъ изомерныхъ производныхъ его весьма велико; возможны уже три для монозамѣщенныхъ. При слѣдующей нумераціи углеродныхъ атомовъ оказывается, что

8 9 1
7 2
6 3
5 10 4

1=4=5=8; 2=3=6=7 и 9=10. Число двухзамѣщенныхъ съ одинаковыми группами равняется 15 и т. д.

Изъ этого громаднаго числа изомеровъ приготовлены сравнительно немногіе; все же число извѣстныхъ производныхъ антрацена очень велико.

Опредѣленіе положенія производится одинаковымъ путемъ, какъ и у нафталина; и здѣсь изученіе процесса окисленія имѣетъ большое значеніе.

Продукты замѣщенія.

380. Важнѣйшимъ производнымъ антрацена является *антрахинонъ*, $C_{14}H_8O_2$, который образуется при дѣйствіи на антраценъ окислителей, какъ азотная, хромовая к. и т. д.; это происходитъ такъ

легко, что при обработкѣ азотной кислотой антраценъ не нитруется, но только окисляется въ антрахинонъ. Структурная формула его есть:

CO

CO

, что вытекаетъ на основаніи слѣдующаго:

антрахинонъ образуется изъ фталеваго ангидрида и бензола подъ вліяніемъ водоотнимающихъ средствъ, какъ хлористый алюминій:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle\boxed{O + H_2}C_6H_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

Реакція протекаетъ въ двѣ фазы, при чемъ сперва образуется *о*-бензоилбензойная кислота $C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_5\\COOH\end{cases}$, которая затѣмъ, отщепляя воду, переходитъ въ антрахинонъ:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO_2H}\rangle C_6H_5 - H_2O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4 .$$

381. Здѣсь можно привести еще другое доказательство того, что срединная группа въ антрахинонѣ, а слѣдовательно и въ антраценѣ, занимаетъ ортоположеніе въ *обоихъ* бензольныхъ ядрахъ. Оно основывается на томъ же самомъ принципѣ, какой примѣненъ былъ и при нафталинѣ: одно изъ бензольныхъ ядеръ характеризуютъ введеніемъ какой-нибудь изъ замѣщающихъ группъ, чтобы имѣть отличительный признакъ того, какое изъ двухъ ядеръ исчезаетъ при окисленіи.

Ангидридъ бромфталевой кислоты, аналогично самому фталевому ангидриду, при обработкѣ бензоломъ и хлористымъ алюминіемъ, даетъ бромбензоилбензойную кислоту, которая, отщепляя воду, переходитъ въ бромантрахинонъ:

$$BrC_6H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O \longrightarrow \overset{I}{BrC_6H_3}\langle{}^{CO}_{COOH}\rangle \overset{II}{C_6H_5} \longrightarrow \overset{I}{BrC_6H_3}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle \overset{II}{C_6H_4}.$$

ангидридъ бромфталевой к. — бромбензоилбензойная к. — бромантрахинонъ.

Въ этомъ соединеніи бензольное ядро I, берущее начало, конечно, отъ фталевой кислоты, заключаетъ въ себѣ обѣ *CO*-группы, несомнѣнно, въ ортоположеніи. Если обмѣнить *Br* на *OH*, что можно сдѣлать нагрѣваніемъ съ поташемъ до 160°, то образуется *оксиантрахинонъ*, а этотъ послѣдній переводится окисленіемъ азотной кислотой въ фталевую кислоту. Значитъ, ядро II остается безъ измѣненія, и образованіе фталевой кислоты показываетъ, что это ядро содержало двѣ группы *CO* также въ ортоположеніи:

$$\overset{I}{HOC_6H_3}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle \overset{II}{C_6H_4} \qquad \begin{matrix}HOCO\\HOCO\end{matrix}\rangle \overset{II}{C_6H_4}.$$

оксиантрахинонъ — фталевая к.

По структурной формулѣ, установленной для антрахинона, онъ долженъ давать два монозамѣщенныхъ продукта; это фактически доказано, благодаря чему указанная формула получаетъ новое подтвержденіе.

382. Антрахинонъ кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ кристалловъ желтаго цвѣта съ т. пл. 277°; при болѣе высокой температурѣ онъ легко возгоняется въ видѣ длинныхъ иголъ цвѣта сѣры; онъ представляетъ очень устойчивое соединеніе, которое лишь съ трудомъ подвергается дѣйствію окислителей, концентрированной сѣрной или азотной кислотъ.

Названіе антра*хинонъ* неправильно, такъ какъ онъ не обладаетъ собственно свойствами хинона: легкая возстановляемость, значительная летучесть, рѣзкій запахъ и т. д. Скорѣе антрахинонъ обнаруживаетъ характеръ дикетона: при сплавленіи съ ѣдкимъ кали даетъ бензойную кислоту, съ гидроксиламиномъ образуетъ оксимъ. При нагрѣваніи съ цинковой пылью и ѣдкимъ натромъ образуется *оксиантранолъ*, $C_6H_4<\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, который, особенно въ щелочномъ растворѣ, подъ вліяніемъ кислорода воздуха снова превращается въ антрахинонъ. Онъ растворяется въ щелочахъ, давая интенсивное кровокрасное окрашиваніе.

Такое отношеніе оксиантранола представляетъ чувствительный реактивъ на антрахинонъ. Для этого нагрѣваютъ изслѣдуемое тѣло съ цинковой пылью и натровой щелочью, отчего образуется кровавокрасный растворъ, обезцвѣчивающійся при взбалтываніи на воздухѣ.

При этомъ окисленіи кислородъ активируется (299), такъ какъ на ряду съ антрахинономъ образуется перекись водорода, количество которой эквивалентно потребленію кислорода, т.-е. на 1 моль поглощаемаго кислорода образуется 1 моль H_2O_2.

При возстановленіи оловомъ и соляной кислотой антрахинонъ переходитъ въ *антранолъ*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\|\\CH\end{matrix}>C_6H_4$, тѣло съ слабымъ фенольнымъ характеромъ, такъ какъ въ холодныхъ щелочахъ оно растворяется трудно, а въ кипящихъ легко. Можно думать, что онъ образуется, путемъ отщепленія воды, изъ первичнаго продукта, двухзначнаго алкоголя:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\boxed{H\ OH}\\CH\boxed{OH}\end{matrix}\right\}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\|\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_4.$$

антранолъ.

При еще болѣе энергичномъ возстановленіи, именно при перегонкѣ антрахинона надъ цинковой пылью, получается антраценъ.

Важнѣйшимъ производнымъ антрахинона является 1.2-диоксисоединеніе, называемое *ализариномъ*. Въ прежнее время эта краска,

превосходнаго краснаго цвѣта, въ большомъ количествѣ добывалась изъ корня марены, содержащаго глюкозидъ, руберэретриновую к., $C_{26}H_{28}O_{14}$, который расщепляется разведенной сѣрной кислотой на ализаринъ и глюкозу. Ализаринъ является одной изъ тѣхъ красокъ, которыя извѣстны съ давнихъ поръ. Теперь ализаринъ почти что исключительно готовится искусственно.

Для этой цѣли антраценъ сперва окисляютъ двухромовокислымъ натріемъ и сѣрной кислотой въ антрахинонъ; затѣмъ нагрѣваютъ около 100° съ концентрированной сѣрной кислотой, при чемъ всѣ примѣси переходятъ въ сульфосоединенія, а антрахинонъ не измѣняется. Для выдѣленія его масса разбавляется водой; сульфокислоты переходятъ въ растворъ, и антрахинонъ отфильтровывается. Послѣ этого онъ нагрѣвается съ дымящей сѣрной кислотой (50% SO_3) до 160°, отчего большая часть его переходитъ въ моносульфокислоту.

Na-соль этой кислоты мало растворима въ водѣ и поэтому выдѣляется при нейтрализаціи содой. Сплавленіемъ съ содой группа сульфо, какъ обыкновенно, замѣщается гидроксиломъ. Своеобразнымъ путемъ въ этомъ случаѣ, благодаря окисленію на воздухѣ, въ то же время возникаетъ вторая гидроксильная группа; послѣдній процессъ значительно облегчается отъ прибавленія какого-либо окислителя, напримѣръ, $KClO_3$:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_3.SO_3Na+3NaOH+O=C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_2(ONa)_2+$$

Na-соль антрахинономоно-сульфокислоты.

$$+2H_2O+Na_2SO_3.$$

При подкисленіи натріеваго соединенія получается краска.

Ализаринъ кристаллизуется и возгоняется въ красивыхъ красныхъ призмахъ съ т. пл. 289°, въ водѣ почти что нерастворимъ совсѣмъ, въ алкоголѣ мало; ализаринъ образуетъ ацетильное соединеніе и растворяется въ щелочахъ, значитъ, обладаетъ свойствами фенола. При перегонкѣ надъ *Zn*-пылью онъ возстановляется въ антраценъ. Этимъ путемъ Грэбе и Либерманнъ впервые дали представленіе о строеніи ализарина.— Ализаринъ даетъ съ нѣкоторыми окислами металловъ превосходнаго цвѣта нерастворимыя соединенія, такъ наз. „лаки". Если ткань протравлена такими окислами, то она можетъ окрашиваться ализариномъ. Получаемое окрашиваніе зависитъ отъ употребляемой протравы; соединеніе съ окисью желѣза—чернофіолетоваго цвѣта, съ известью—синяго, оловянныя и алюминіевыя соединенія даютъ различные оттѣнки краснаго; послѣдними пользуются при кумачномъ крашеніи.

383. Строеніе ализарина отчасти дается уже его способомъ полученія; судя по этому, онъ долженъ быть производнымъ антрахинона; остается только опредѣлить положеніе гидроксиловъ: они должны находиться въ *одномъ* бензольномъ ядрѣ, потому что ализаринъ образуется при нагрѣваніи пирокатехина и фталеваго ангидрида съ сѣрной кислотой до 150°. Такъ какъ гидроксилы въ пирокатехинѣ занимаютъ

орто-положеніе, то и въ ализаринѣ они должны быть въ положеніи орто:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\ \diagup\diagdown \\ CO\end{matrix}O + C_6H_4\begin{cases}OH\ 1\\ OH\ 2\end{cases} = C_6H_4\begin{matrix}CO\\ \diagup\diagdown \\ CO\end{matrix}C_6H_2\begin{cases}OH\ 1\\ OH\ 2\end{cases} + H_2O.$$

ангидридъ фталевой к. пирокатехинъ ализаринъ

Слѣдовательно, остаются только двѣ слѣдующія структурныя формулы для ализарина:

I (O, OH, OH; O) или II (O, OH, OH; O)

Результаты нитрованія позволяютъ выбрать одну изъ двухъ. Именно, при этомъ получаются два изомерныхъ мононитропродукта, которые заключаютъ группу нитро въ томъ же ядрѣ, въ какомъ стоятъ и гидроксильныя группы, потому что при окисленіи оба даютъ фталевую кислоту. Такъ какъ только формула I допускаетъ возможность двухъ такихъ мonoпроизводныхъ, то она и признана структурной формулой ализарина.

И другія гидроксильныя производныя антрахинона обладаютъ красящими свойствами. Способность оксиантрахинона давать краски съ протравами связана съ тѣмъ условіемъ, чтобы двѣ гидроксильныя группы находились въ ортоположеніи другъ къ другу. Кромѣ того, очень цѣнными красками оказываются и такія, которыя содержатъ гидроксильныя и амидныя группы или только амидныя.

III. Фенантренъ, $C_{14}H_{10}$.

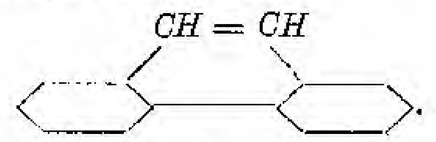
384. Этотъ углеводородъ, изомерный съ антраценомъ, находится также въ „антраценовомъ маслѣ“ (**370**); было указано уже, какъ онъ выдѣляется. Фенантренъ кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ, блестящихъ пластинокъ, которыя растворяются въ алкоголѣ легче, чѣмъ антраценъ; такой растворъ показываетъ синюю флуоресценцію. Т. пл. 99°, т. к. 340°.

При окисленіи хромовой кислотой образуется сперва фенантренхинонъ (см. ниже), а затѣмъ дифеновая кислота (**365**)

CO_2H CO_2H

Отсюда слѣдуетъ, что фенантренъ заключаетъ въ себѣ два бензольныхъ ядра, которыя непосредственно связаны другъ съ другомъ и что онъ является производнымъ дифенила и притомъ диортопроизводнымъ его. Дифенилъ, въ которомъ два H-атома замѣщены, $C_6H_4—C_6H_4$ или $C_{12}H_8$, отличается, такимъ образомъ, отъ фенантрена $C_{14}H_{10}$ на группу ато-

мовъ C_2H_2; эта группа должна соединять между собой два орто-положенія, а потому строеніе фенантрена



Оно подтверждается тѣмъ, что фенантренъ получается синтетически, пропусканіемъ паровъ стильбена черезъ раскаленную трубку, аналогично образованію дифенила изъ бензола:

$$\begin{array}{l} CH-C_6H_5 \\ \| \\ CH-C_6H_5 \end{array} - H_2 = \begin{array}{l} CH-C_6H_4 \\ \|\quad\quad | \\ CH-C_6H_4 \end{array}.$$

стильбенъ — фенантренъ

Въ формулѣ фенантрена группа $CH{=}CH$ съ четырьмя атомами C дифенила образуетъ третій шестичленный циклъ. Однако, слѣдуетъ ли разсматривать этотъ циклъ, какъ настоящій бензольный циклъ, или въ соединительной цѣпи C_2H_2 нужно допустить двойную связь,—на этотъ вопросъ отвѣтить очень трудно. Съ одной стороны, правда, мы встрѣчаемся съ ароматическими свойствами, какъ образованіе фенантренхинона, который, подобно другимъ хинонамъ, уже сѣрнистой кислотой возстановляется въ диоксифенантренъ,

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C-OH \\ |\quad\quad\ \| \\ C_6H_4-C-OH \end{array},$$

а затѣмъ существованіе бромфенантрена

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CBr \\ |\quad\quad\ \| \\ C_6H_4-CH \end{array}$$

(строеніе: при окисленіи даетъ фенантренхинонъ), въ которомъ Br - атомъ лишь очень мало подвиженъ (алкогольное KOH при $170°$ еще не дѣйствуетъ), наконецъ полная устойчивость къ реактиву Байера на двойную связь. Но, съ другой стороны, группа C_2H_2 очень легко присоединяетъ бромъ и окисленіе фенантрена направляется именно на нее, какъ будто бы это была просто боковая цѣпь.

Упоминавшійся уже не разъ *фенантренхинонъ*,

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ |\quad\quad\ | \\ C_6H_4-CO \end{array},$$

есть желтое кристаллическое тѣло, т. пл. $200°$; перегоняется безъ разложенія. Способность, давать соединенія съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ и гидроксиламиномъ, характеризуетъ его, какъ дикетонъ; фенантренхинонъ не имѣетъ запаха и не летитъ съ водянымъ паромъ.

385. Кромѣ описанныхъ трехъ углеводородовъ съ конденсированными циклами извѣстны еще другіе съ большимъ числомъ углеродовъ. Такъ *флуорантренъ* $C_{15}H_{10}$, для котораго признаютъ строеніе

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ |\quad\quad / \\ C_6H_3-CH \end{array}\!\!>CH,$$

пиренъ, $C_{16}H_{10}$, строеніе котораго вѣроятно

хризенъ $C_{18}H_{12}$

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ |\quad\quad\ \| \\ C_{10}H_6-CH \end{array}$$

и еще другіе. Названныя соеди-

ненія заключаются въ погонахъ каменноугольнаго дегтя, кипящихъ выше 360°, а также въ „земляномъ салѣ", особенномъ веществѣ, получаемомъ при перегонкѣ ртутной руды Идріи.

Гетероциклическія соединенія.

До сихъ поръ разсмотрѣнныя соединенія, съ замкнутой цѣпью, обладаютъ общимъ свойствомъ: „циклъ" состоитъ только изъ атомовъ углерода. Ихъ можно объединить подъ названіемъ *гомоциклическихъ* (*или изоциклическихъ*) *соединеній*. Раньше уже указывалось, что извѣстны системы, въ которыхъ циклъ состоитъ не исключительно изъ атомовъ углерода, но содержитъ еще другіе элементы. Такія соединенія называютъ вообще *гетероциклическими соединеніями*. Въ послѣдующемъ рѣчь будетъ о нѣкоторыхъ изъ нихъ.

1. Пиридинъ C_5H_5N.

386. Пиридинъ и нѣкоторые изъ его гомологовъ находятся въ каменноугольномъ дегтѣ. Отсюда его можно добыть, обрабатывая легкое масло (**267**) сѣрной кислотой и разлагая кислый растворъ содой. Тогда выдѣляется темнобурое щелочное масло, которое при дробной перегонкѣ даетъ пиридинъ и его гомологи. Такимъ путемъ не удается получить совершенно чистый пиридинъ, такъ какъ онъ всегда увлекаетъ немного своихъ гомологовъ.

Другой источникъ для полученія пиридина и его производныхъ представляетъ костяное масло Диппеля, непріятнаго запаха продуктъ, получаемый сухой перегонкой не обезжиренныхъ костей. Это масло — очень сложная смѣсь; кромѣ пиридиновыхъ, хинолиновыхъ основаній, оно заключаетъ въ себѣ амины, углеводороды и т. д.

Пиридинъ—безцвѣтная жидкость: уд. в. 1.0033 (0°), т. к. 115°; съ водой онъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, имѣетъ сильно щелочную реакцію и очень характерный запахъ (нѣсколько напоминающій табачный дымъ); пиридинъ—весьма прочное соединеніе; такъ, напримѣръ, кипящая азотная или хромовая кислоты на него не дѣйствуютъ. Сѣрная кислота реагируетъ лишь при высокой температурѣ, при чемъ образуется сульфокислота; даже галоиды лишь съ трудомъ дѣйствуютъ на пиридинъ. При энергичномъ возстановленіи (съ помощью HJ при 300°) образуется *n*-пентанъ и аммiакъ.

Какъ основаніе, пиридинъ даетъ съ кислотами соли, большей частью легко растворимыя въ водѣ.

Желѣзистосинеродистая соль трудно растворима и можетъ служить для очищенія пиридина. HCl-соль образуетъ съ хлорной платиной легко растворимую соль $(C_5H_5N)_2H_2PtCl_6$; при кипяченіи она отдаетъ $2HCl$ и переходитъ въ соединеніе $(C_5H_5N)_2PtCl_4$, желтаго цвѣта тѣло, весьма трудно растворимое въ водѣ. Этимъ свойствомъ пользуются, какъ весьма чувствительной реакціей на пиридинъ.

Столь же рѣзка слѣдующая проба: нагрѣваютъ немного пиридина съ іодистымъ метиломъ; наступаетъ бурная реакція, при чемъ образуется продуктъ присоединенія $C_5H_5N.CH_3J$. При нагрѣваніи послѣдняго съ небольшимъ количествомъ поташа замѣчается весьма непріятный удушливый запахъ.

387. Существуетъ очень много синтезовъ пиридина и его гомологовъ, однако лишь немногіе даютъ понятіе о его строеніи. Къ числу послѣднихъ принадлежитъ образованіе его изъ хинолина и изъ пентаметилендиамина (**162**). Солянокислый пентаметилендиаминъ при сухой перегонкѣ даетъ *пиперидинъ*, т.-е. гексагидропиридинъ, который при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой можетъ окисляться въ пиридинъ:

$$H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-NH\,|\,HHCl\\ CH_2-CH_2-NH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle NH; \longrightarrow$$

HCl-пентаметилендиаминъ — пиперидинъ.

$$\longrightarrow CH\left\langle\begin{matrix}\overset{H}{C}-CH\\ \underset{H}{C}-CH\end{matrix}\right\rangle N.$$

пиридинъ

Еще доказательнѣе и нагляднѣе образованіе пиперидина изъ *ε-хлорамиламина*, потому что оно происходитъ при низкой температурѣ; требуется только нѣкоторое время нагрѣвать на водяной банѣ водный растворъ амина, чтобы превратить въ HCl-пиперидинъ:

$$H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-Cl\\ CH_2-CH_2-NH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle NH.HCl.$$

ε-хлорамиламинъ

Этотъ ε-хлорамиламинъ полученъ Габріелемъ слѣдующимъ образомъ:

γ-хлорпропилфениловый эфиръ $Cl\,CH_2.CH_2.CH_2OC_6H_5$ (изъ $Cl\,(CH_2)_3.Br$ и фенолята натрія) заставляютъ реагировать съ Na-малоновымъ эфиромъ.

$$C_6H_5O\;CH_2.CH_2\;CH_2Cl + NaHC(CO_2C_2H_5)_2 = C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2-$$
$$-CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaCl.$$

Кислота, полученная омыленіемъ этого эфира, отдаетъ при нагрѣваніи 1 моль CO_2 и переходитъ въ δ-феноксивалеріановую кислоту: $C_6H_5O(CH_2)_4.CO_2H$. Эта кислота при нагрѣваніи съ роданистымъ свинцомъ превращается въ соотвѣтствующей нитрилъ, а послѣдній алкоголемъ + Na возстановляется въ ε-феноксиамиламинъ. Въ концѣ-концовъ въ этомъ аминѣ фенокси-группа замѣщается хлоромъ при нагрѣваніи съ HCl.

Подкрѣпленіемъ къ этимъ синтезамъ является расщепленіе пиперидина, которое даетъ бромистый пентаметиленъ. Фонъ-Браунъ обрабатывалъ для этого бензоилпиперидинъ $C_5H_{10}N.COC_6H_5$ съ помощью PBr_5, при чемъ сначала кислородъ замѣщался двумя паями брома. При сухой перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ этотъ бромистый продуктъ гладко расщепляется по слѣдующему уравненію:

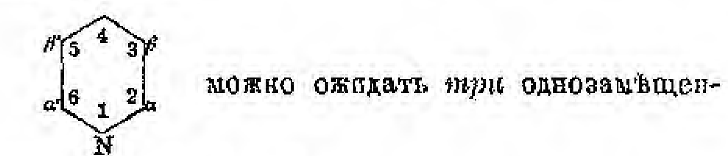
$$H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle N.CBrC_6H_5 = H_2C\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2Br\\ CH_2.CH_2Br\end{matrix}\right. + NC.C_6H_5.$$

бромистый пентаметиленъ — бензонитрилъ

Такимъ образомъ сталъ доступенъ названный бромидъ, что важно для нѣкоторыхъ синтезовъ.

Такъ какъ пиридинъ легко возстановляется натріемъ въ алкоголѣ въ пиперидинъ, и обратно послѣдній легко можетъ окисляться въ пиридинъ, то нужно допустить, что пиридинъ заключаетъ въ себѣ ту же самую замкнутую цѣпь, какъ и пиперидинъ, т. е. циклъ изъ 5 атомовъ углерода и одного атома азота. Затѣмъ легко показать, что съ атомомъ азота не связанъ водородъ: между тѣмъ, какъ пиперидинъ имѣетъ характеръ вторичнаго амина, напримѣръ, даетъ нитрозосоединеніе, пиридинъ является третичнымъ основаніемъ; мы видѣли уже выше, что онъ присоединяетъ іодистый метилъ; въ этомъ продуктѣ присоединенія іодъ можетъ замѣщаться на гидроксилъ, дѣйствіемъ влажной окиси серебра.

Число изомерныхъ продуктовъ замѣщенія здѣсь такъ же, какъ и при бензолѣ, приводитъ къ заключенію, что *съ каждымъ С-атомомъ связанъ одинъ Н-атомъ*. Для тѣла



можно ожидать *три* однозамѣщенныхъ продукта, именно 2=6, 3=5 и 4.

Затѣмъ нужно предполагать существованіе 6 двухпроизводныхъ съ двумя одинаковыми замѣщающими группами, именно, 2.3 = 6.5; 3.4 = 5.4; 2.4 = 6.4; 2.6; 3.5 и 2.5 = 6.3, что вполнѣ согласуется съ опытомъ.

Большая аналогія между бензоломъ и пиридиномъ вытекаетъ на основаніи слѣдующаго. Окислители дѣйствуютъ на пиридинъ, какъ и на бензолъ, только въ боковыхъ цѣпяхъ; при дѣйствіи сѣрной кислоты оба тѣла даютъ сульфокислоты, которыя при сплавленіи съ KOH переходятъ въ гидроксильныя производныя, при нагрѣваніи съ KCN они превращаются въ ціанистыя. Оксипиридины имѣютъ характеръ феноловъ: съ хлорнымъ желѣзомъ, напримѣръ, они даютъ характерныя окрашиванія. Поэтому строеніе пиридина вполнѣ аналогично строенію бензола.

Такимъ образомъ, пиридинъ слѣдуетъ разсматривать, какъ бензолъ, въ которомъ одна группа СН замѣщена N.

Несмотря на всю аналогію, существуетъ, понятно, также различіе въ свойствахъ бензола и пиридина. Такъ, напримѣръ, пиридинъ не можетъ нитроваться.

Опредѣленіе положенія у пиридина производится по тѣмъ же самымъ принципамъ, какъ и у бензола: переводятъ соединеніе съ не-

опредѣленнымъ положеніемъ боковой цѣпи въ соединеніе съ извѣстнымъ положеніемъ боковой цѣпи. Въ качествѣ основанія для опредѣленія положенія пользовались, главнымъ образомъ, моно- и дикарбоновой кислотами. Какимъ образомъ можно опредѣлить положеніе карбоксиловъ въ этихъ соединеніяхъ,—это будетъ указано при разсмотрѣніи ихъ.

Гомологи пиридина.

388. *Метилпиридины* или *пиколины*, *диметилпиридины* или *лутидины* и *триметилпиридины* или *коллидины*. Многія изъ этихъ соединеній были получены синтетически болѣе или менѣе сложнымъ путемъ. Такъ, напримѣръ, β-пиколинъ образуется при перегонкѣ акролеинаммiака (**147**), коллидинъ, подобнымъ же образомъ, изъ кротональдегидаммiака. На этихъ реакціяхъ основывается также полученіе пиридина и его гомологовъ изъ костей при сухой перегонкѣ; жиръ, содержащійся въ костяхъ, даетъ при нагрѣваніи акролеинъ, который съ аммiакомъ, образующимся изъ бѣлковъ, даетъ пиридиновыя основанія.

Важное значеніе имѣетъ синтезъ пиридина Ганча. Онъ состоитъ въ конденсаціи ацетальдегидаммiака съ ацетоуксуснымъ эфиромъ:

```
                 CH3                                          CH3
                  .                                            .
                OCH                                           CH
C2H5O.OC.CH2          CH2.CO.OC2H5     C2H5OOC.C/      \C.COOC2H5
          |             |           =           ||        ||
     CH3.CO            CO.CH3               CH3.C\      /C.CH3      +3H2O.
              HNH2                                   N
                                                     H
```

Дигидроколлидиндикарбоновый эфиръ

Этотъ продуктъ, при окисленіи азотистой кислотой отдаетъ два водорода изъ группъ CH и NH; образуется коллидиндикарбоновый эфиръ; его омыляютъ KOH, а каліевую соль перегоняютъ съ известью, при чемъ карбоксилы отщепляются и въ результатѣ получается коллидинъ:

```
        CH3
       /   \
      |     |
      |     |
  CH3  \   /  CH3   коллидинъ.
```

Такъ какъ при этой реакціи, съ одной стороны, вмѣсто уксуснаго альдегида можно брать другіе альдегиды, съ другой стороны, вмѣсто ацетоуксуснаго эфира—другія β-кетонокислоты, то этотъ синтезъ открываетъ возможность приготовить очень много производныхъ пиридина.

Исходя изъ пиридина, можно приготовить различные его гомологи такимъ путемъ, что присоединяютъ іодистый алкилъ RJ и продуктъ присоединенія нагрѣваютъ до 300°. Радикалъ R, сначала связанный съ азотомъ, отходитъ къ углероду. Этотъ процессъ напоминаетъ образованіе толуидина при нагрѣваніи до высокой температуры солянокислаго метиланилина.

389. Теоретическій интересъ представляетъ *α-аллилпиридинъ*, полученный Ладенбургомъ конденсаціей *α*-пиколина съ уксуснымъ альдегидомъ:

$$NC_5H_4.CH_3 + OCH.CH_3 = NC_5H_4CH{=}CH.CH_3 + H_2O.$$
α-пиколинъ *α*-аллилпиридинъ

Дѣло въ томъ, что съ помощью этого тѣла названному изслѣдователю впервые удалось приготовить синтетически природный алкалоидъ *конiинъ*, $C_8H_{17}N$, при чемъ онъ возстановлялъ аллилпиридинъ натріемъ въ кипящемъ алкоголѣ и такимъ образомъ получилъ *α-пропилпиперидинъ*:

H_2 (H_2, H_2, H_2, $H.CH_2.CH_2.CH_3$, N, H — кольцо пиперидина):

$$\begin{array}{c} H_2 \\ H_2\diagup\quad\diagdown H_2 \\ |\qquad\quad| \\ H_2\diagdown\quad\diagup H.CH_2.CH_2.CH_3, \\ N \\ H \end{array}$$

который отличается отъ природнаго конiина только своей оптической недѣятельностью, тогда какъ самъ алкалоидъ оптически дѣятеленъ. Дробной кристаллизаціей виннокислой соли удалось, однако, расщепить его на лѣвую и правую модификаціи; послѣдняя оказалась вполнѣ тождественной съ природнымъ продуктомъ.

При разсмотрѣніи формулы конiина видно, что она содержитъ асимметрическій атомъ углерода, именно, связанный съ пропиломъ, напротивъ того, β- и γ-пропилпиперидины не содержатъ асимметрическаго углерода, значитъ, и не могутъ быть оптически дѣятельными. Слѣдовательно, въ этомъ лежитъ доказательство въ пользу α-строенія конiина и вмѣстѣ съ тѣмъ пиколина, изъ котораго онъ полученъ. Дальнѣйшее доказательство въ пользу этого составляетъ расщепленіе конiина при сильномъ нагрѣваніи съ HJ на амміакъ и нормальный октанъ, тогда какъ β- и γ-пропилпиперидины должны были бы давать октанъ съ развѣтвленной цѣпью.

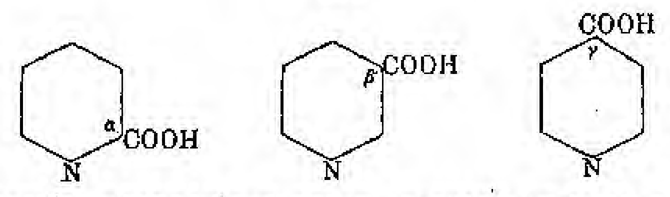
Пиперидинъ находится въ перцѣ, какъ составная часть пиперина $C_{17}H_{19}O_3N$; послѣдній при кипяченіи со щелочами, поглощая 1 моль H_2O, расщепляется на *пипериновую кислоту*, $C_{12}H_{10}O_4$, и пиперидинъ. Слѣдовательно, пиперинъ нужно разсматривать, какъ замѣщенный амидъ пипериновой кислоты, который вмѣсто амидной группы содержитъ остатокъ пиперидина $C_5H_{10}N$

$$C_5H_{10}N.C_{12}H_9O_3.$$

Пиперидинъ, безцвѣтная жидкость, т. к. 106, имѣетъ перечный запахъ и свойства сильнаго основанія. Въ настоящее время готовится электровозстановленіемъ пиридина.

Пиридинкарбоновыя кислоты.

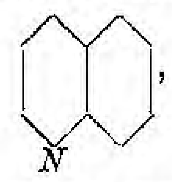
389. Извѣстны три *пиридинмонокарбоновыя кислоты*: ***пиколиновая*** (α), ***никотиновая*** (β) и ***изоникотиновая*** (γ):



Опредѣленіе положенія у этихъ кислотъ имѣетъ важное значеніе для пиридиноваго ряда; оно производится слѣдующимъ образомъ:

При окисленіи конiина, у котораго боковая цѣпь стоитъ въ α-положеніи, какъ выше было указано, образуется пиколиновая кислота, при чемъ пропилъ окисляется въ карбоксилъ, а шесть присоединенныхъ атомовъ H уходятъ при окисленіи. Слѣдовательно, пиколиновая кислота есть α-карбоновая к.

β-кислотой оказывается никотиновая, а именно, по слѣдующимъ основаніямъ: ниже (**395**) указывается, что хинолинъ имѣетъ строеніе



значитъ, его можно разсматривать, какъ нафталинъ, въ которомъ α-CH группа замѣщена N. При окисленіи хинолинъ даетъ одну *пиридиндикарбоновую* кислоту, *хинолиновую*, которая необходимо должна имѣть строеніе

При нагрѣваніи она легко отдаетъ 1 моль CO_2 и переходитъ въ никотиновую кислоту. Такъ какъ пиколиновая к. уже опредѣлена, какъ α-соединеніе, то никотиновая кислота можетъ быть только β-кислотой. Для изоникотиновой остается, значитъ, только γ-строеніе.

Пиридинмонокарбоновыя кислоты образуются окисленіемъ гомологовъ пиридина. Это — кристаллическія тѣла, одновременно имѣющія основной и кислый характеръ. Первый обнаруживается въ томъ, что онѣ образуютъ соли съ кислотами, равно какъ съ $PtCl_4$, $HgCl_2$ и т. д. даютъ комплексныя соли. Съ другой стороны, кислотная функція видна въ образованіи солей съ основаніями. Мѣдныя соли оказываются иногда удобными для выдѣленія этихъ кислотъ.

Пиколиновая кислота отличается отъ своихъ изомеровъ двумя свойствами: она отщепляетъ при нагрѣваніи CO_2 (образуется пиридинъ) легче, нежели изомеры и съ солями закиси желѣза даетъ оранжевое окрашиваніе. Обѣ реакціи свойственны и хинолиновой кислотѣ; отсюда можно заключить, что онѣ характерны для кислотъ съ карбоксильной группой въ α-положеніи.

391. Пиридинъ можно произвести отъ бензола, если представить, что одна группа CH замѣщена N. Но есть и такія соединенія съ зам-

кнутой цѣпью, въ которыхъ аналогично замѣщены *двѣ* группы, напримѣръ, кислородомъ O или NH, или S. Такія тѣла: *фурфуранъ* C_4H_4O, *пирролъ* C_4H_5N и *тіофенъ* C_4H_4S. Въ этихъ соединеніяхъ также въ достаточной степени сохранился ароматическій характеръ; больше всего это имѣетъ мѣсто у тіофена.

II. Фурфуранъ, C_4H_4O.

Фурфуранъ (т. к. 36°) самъ не имѣетъ большого значенія; напротивъ того, два изъ его продуктовъ замѣщенія заслуживаютъ болѣе подробнаго разсмотрѣнія.

Для фурфурана принимаютъ циклическое строеніе

$$\begin{array}{ccc} HC & - & CH \\ \| & & \| \\ HC & & CH. \\ & \diagdown \diagup & \\ & O & \end{array}$$

Оно основывается на аналогіи, которую обнаруживаютъ нѣкоторыя производныя, именно, фурфуролъ (см. ниже) съ соотвѣтствующими производными бензола, а затѣмъ и на томъ, что атомъ кислорода долженъ быть связанъ такимъ же образомъ, какъ въ окиси этилена; дѣло въ томъ, что фурфуранъ не выдѣляетъ съ натріемъ водорода; значитъ, не имѣетъ гидроксила, не реагируетъ съ гидроксиламиномъ или фенилгидразиномъ что исключаетъ карбонильную группу.

Производныя фурфурана получены изъ 1,4-дикетоновъ, $R.CO.CH_2.CH_2.CO.R$, обработкой водоотнимающими средствами (хлористый ацетилъ). Эту реакцію можно представлять себѣ такимъ образомъ, что дикетонъ сначала переходитъ въ неустойчивую (лабильную) форму

$$\begin{array}{ccccccc} R.C & = & CH & - & CH & = & C.R, \\ | & & & & & & | \\ OH & & & & & & OH \end{array}$$

которая интрамолекулярнымъ перемѣщеніемъ выдѣляетъ воду:

$$\begin{array}{l} HC = C \begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown O|H \end{array} \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad \overline{|OH} \\ HC = C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown R \end{array} \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} HC = C \begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown \end{array} \\ | \qquad\qquad\quad > O. \\ HC = C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown R \end{array} \end{array}$$

Такъ получаются α-α'-замѣщенныя производныя фурфурана, въ которыхъ C-атомы обозначаютъ слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{array}{ccc} \beta' & \text{------} & \beta \\ | & & | \\ \alpha' & & \alpha. \\ & \diagdown \diagup & \\ & O & \end{array}$$

Въ этомъ синтезѣ заключается въ то же время доказательство строенія производныхъ фурфурана.

Важнѣйшими изъ нихъ являются *фурфуролъ*, $C_4H_3O.C^{O}_{H}$, и *пирослизевая кислота*, $C_4H_3O.CO_2H$. Оба соединенія извѣстны уже давно. Упоминавшееся (**211**) раньше образованіе фурфурола изъ пентозъ является также методомъ его полученія. Фурфуролъ имѣетъ вполнѣ характеръ ароматическаго альдегида; напримѣръ, при обработкѣ алкогольнымъ *KOH* даетъ молекулу соотвѣтствующей кислоты, пирослизевой, и молекулу алкоголя, фуриловаго алкоголя $C_4H_3O.CH_2OH$:

$$2\,C_4H_3O.C^{H}_{O} \rightarrow C_4H_3O.COOH + C_4H_3O.CH_2OH.$$

фурфуролъ — пирослизевая к. — фуриловый алкоголь.

Съ аммiакомъ фурфуролъ образуетъ *фурфурамидъ* $(C_5H_4O)_3N_2$, соединеніе, аналогичное гидробензамиду (**299**); и какъ изъ бензойнаго альдегида конденсирующее дѣйствіе *KCN* производитъ бензоинъ, такъ и фурфуролъ даетъ *фуроинъ*, аналогичнаго строенія

$$C_4H_3O.C\frac{H}{OH}CO.C_4H_3O.$$

Такимъ образомъ, видно, что аналогія между этими двумя соединеніями идетъ очень далеко.

α-структура фурфурола вытекаетъ, между прочимъ, на основаніи образованія изъ пентозъ, теченіе котораго можно представить въ слѣдующемъ видѣ:

$$\begin{array}{l} HO \quad O \\ CH - COH\,H \\ CH - C\,\,OH \\ \quad\quad\;\; C^{H}_{O} \\ HO \quad H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH = CH \\ CH = C \end{array} \!\!> O,\; C^{H}_{O}.$$

пентоза — фурфуролъ.

т.-е. происходитъ отщепленіе трехъ молекулъ воды подъ вліяніемъ соляной или сѣрной кислотъ. Фурфуролъ есть жидкость безцвѣтная, съ пріятнымъ запахомъ, маслянистая; т. к. 162°. Реактивъ на фурфуролъ уже былъ указанъ (**211**).

Пирослизевая кислота, какъ указываетъ ея названіе, получена сухой перегонкой слизевой кислоты (**212**,6). Далѣе, ее можно приготовить окисленіемъ фурфурола окисью серебра. Она кристаллизуется, плавится при 132°, легко возгоняется и легко растворяется въ горячей водѣ. Нагрѣваніемъ въ запаянной трубкѣ до 275° она гладко расщепляется на углекислоту и фурфуранъ.

Пирослизевая кислота едва обнаруживаетъ ароматическій характеръ; по свойствамъ ее можно скорѣе сопоставлять съ ненасыщенной жирной кислотой, а не съ бензойной. Напримѣръ, она легко окисляется, почти моментально обезцвѣчиваетъ щелочной хамелеонъ, и очень легко присоединяетъ 4 атома брома. Ароматическія свойства, слѣдовательно, уже не обнаруживаются, поэтому для пирослизевой кислоты слѣдуетъ принять структурную формулу

$$\begin{matrix} HC = CH \\ | \\ HC = C \end{matrix} \!\!\! \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \!\!\! \begin{matrix} \\ O \\ \\ CO_2H \end{matrix}$$

, которая имѣетъ двѣ двойныя связи.

III. Пирролъ, C_4H_5N.

392. Пирролъ является самымъ важнымъ изъ гетероциклическихъ соединеній съ пятью атомами. Въ природѣ встрѣчается много веществъ, содержащихъ ядро пиррола, между прочимъ пигментъ крови, хлорофиллъ и нѣкоторые алкалоиды, именно, никотинъ; среди продуктовъ расщепленія бѣлковъ найдены производныя пиррола.

Пирролъ находится въ вонючемъ животномъ маслѣ (масло Диппеля), особенно въ томъ случаѣ, если оно добывается изъ обезжиренныхъ костей. Фракція этого масла, кипящая между 120—131°, примѣняется для добыванія пиррола. Обработка разведенной сѣрной кислотой освобождаетъ фракцію отъ пиридиновыхъ основаній, кипяченіе съ содой—отъ нитриловъ; послѣ этого она высушивается и обрабатывается металлическимъ каліемъ. Благодаря этому образуется калійное производное пиррола, C_4H_4NK, которое очищается промываніемъ эфиромъ и послѣ прибавленія воды обратно даетъ пирролъ. Пирролъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость, которая нѣсколько легче воды, кипитъ при 131° и на воздухѣ моментально окрашивается въ бурый цвѣтъ. Пары пиррола и его производныхъ вызываютъ вишнево-красное окрашиваніе на сосновой лучинкѣ, смоченной соляной кислотой, такъ какъ образуется краска, *пирролъ красный*; это есть чувствительный реактивъ на производныя пиррола.

Синтетически пирролъ можетъ быть полученъ дѣйствіемъ аммiака на діальдегидъ янтарной кислоты:

$$\begin{matrix} CH_2.C^H_O \\ | \\ CH_2.C^H_O \end{matrix} + \begin{matrix} NH_3 \\ \\ NH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.\overset{H}{C}\langle^{OH}_{NH_2} \\ | \\ CH_2.\underset{H}{C}\langle^{NH_2}_{OH} \end{matrix} = \begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\!\!\rangle NH + NH_3 + 2H_2O.$$

пирролъ.

Производныя пиррола образуются изъ 1.4-дикетоновъ и аммiака:

$$\begin{matrix} HC = C\langle^{R}_{OH} \\ | \\ HC = C\langle^{OH}_{R} \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}\rangle NH = 2H_2O + \begin{matrix} HC = C\langle^{R} \\ | \\ HC = C\langle_{R} \end{matrix}\!\!\rangle NH.$$

Таутомерная форма 1.4 дикетона α-α'-диалкилпирролъ.

При номенклатурѣ производныхъ пиррола пользуются ниже указаннымъ порядкомъ обозначенія мѣста замѣщающихъ группъ:

β'—β, α', α, N или 4—3, 5, 2, N, 1

Строеніе пиррола вытекаетъ на основаніи указанныхъ способовъ образованія. Судя по формулѣ, слѣдовало бы ожидать, что пирролъ можетъ давать соли съ кислотами; однако основныя свойства его здѣсь затемняются той легкостью, съ которой онъ осмоляется кислотами. Вслѣдствіе этого неудалось приготовить сульфокислоты пиррола; нельзя также нитровать пирролъ. Впрочемъ, нитропроизводныя были получены косвеннымъ путемъ.

Аналогія пиррола съ ароматическими соединеніями вытекаетъ, между *прочимъ*, изъ его *отношенія къ галоидамъ*, съ *которыми* онъ даетъ продукты замѣщенія, но не продукты присоединенія, какъ это было бы, если бы пирролъ былъ *ненасыщеннымъ* чисто жирнымъ соединеніемъ. Замѣчательно сходство свойствъ пиррола со свойствами анилина и особенно фенола. Что касается анилина, то слѣдуетъ отмѣтить легкое превращеніе N-метилпиррола въ α-метилпирролъ:

$$C_4H_4N.CH_3 \longrightarrow C_4H_3(CH_3)NH,$$

превращеніе, которое происходитъ при нагрѣваніи, подобно превращенію метиланилина въ толуидинъ (**285**). Аналогія съ феноломъ обнаруживается при дѣйствіи CO_2 на калійное производное пиррола, при чемъ образуется *α-пирролкарбоновая кислота* совершенно такъ, какъ изъ фенолята Na и CO_2 образуется салициловая кислота. Пирролъ можетъ такъ же, какъ фенолъ, комбинироваться, отщепляя HCl, съ хлористымъ фенилдиазоніемъ (**304**).

Весьма замѣчательная реакція происходитъ, если обрабатывать пирролъ въ присутствіи алкоголята натрія хлороформомъ. Углеродъ хлороформа при этомъ вдвигается между двумя C-атомами пиррольнаго цикла, вслѣдствіе чего образуется β-хлорпиридинъ:

$$\text{(пирролъ, } N) + CHCl_3 \longrightarrow \text{(цикл съ } CCl\text{, } N)$$

Пирролъ можетъ возстановляться цинковой пылью и холодной соляной кислотой, давая соединеніе C_4H_7N, которое, слѣдовательно, содержитъ на два атома водорода больше. Это тѣло, кипящее при 91°, называется *пирролиномъ*. Какъ продуктъ частичнаго возстановленія ароматическихъ соединеній, онъ имѣетъ ненасыщенный характеръ, что является дальнѣйшимъ доказательствомъ ароматическаго характера пиррола.

IV. Тіофенъ, C_4H_4S.

393. Изъ трехъ названныхъ въ **391** соединеній тіофенъ больше всего приближается къ производнымъ бензола, какъ мы это увидимъ сейчасъ.

Онъ находится всегда въ сыромъ каменноугольномъ бензолѣ; его гомологи *тіотоленъ* (метилтіофенъ) и *тіоксенъ* (диметилтіофенъ) являются спутниками толуола и ксилола, полученныхъ изъ каменноугольнаго дегтя. Впрочемъ, количество его незначительно; оно составляетъ лишь около 0.5% названныхъ углеводородовъ. Здѣсь впервые удалось В. Мейеру найти тіофенъ такимъ образомъ, что онъ взбалтывалъ бензолъ изъ дегтя съ малыми порціями концентрированной сѣрной кислоты до тѣхъ поръ, пока съ изатиномъ и крѣпкой сѣрной кислотой не получалось больше синяго окрашиванія, т.-е. до исчезновенія т. наз. *индофениновой реакціи*. Такимъ путемъ тіофенъ сполна превращается въ сульфокислоту, изъ которой онъ можетъ регенерироваться сильнымъ нагрѣваніемъ съ водой.

Цѣлесообразнѣе производить отдѣленіе тіофена отъ бензола кипяченіемъ продажнаго бензола съ окисью ртути и уксусной кислотой. Тогда тіофенъ выдѣляется въ формѣ соединенія съ уксуснокислой ртутью $C_4H_2S(HgO.COCH_3).Hg.OH$; изъ этого соединенія тіофенъ гладко отщепляется перегонкой съ соляной кислотой средней концентраціи.

Синтетически тіофенъ можно получать разными способами; наиболѣе важное значеніе имѣетъ полученіе его изъ янтарной кислоты и сѣрнистаго фосфора. Если смѣсь этихъ веществъ нагрѣвать, то наступаетъ бурная реакція съ выдѣленіемъ сѣроводорода, и перегоняется жидкость, главная масса которой состоитъ изъ тіофена.

Тіофенъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ т. к. 84°; значитъ, его точка кипѣнія мало отличается отъ бензола (80.4°), тіофенъ имѣетъ слабый, не характерный запахъ; уд. в. 1.062 при 23°; т.-е. онъ тяжеле воды.

Гомологи тіофена могутъ получаться различными путями. Радикалы R жирнаго ряда могутъ вводиться съ помощью синтеза Фиттига.

Далѣе, гомологи получены нагрѣваніемъ 1.4-дикетоновъ съ сѣрнистымъ фосфоромъ. Этотъ синтезъ даетъ представленіе о строеніи тіофена. Напримѣръ, изъ ацетонилацетона образуется диметилтіофенъ:

$$\begin{array}{l} HC = C\begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases} \\ \quad | \\ HC = C\begin{cases} OH \\ CH_3 \end{cases} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HC = C\begin{cases} CH_3 \\ \end{cases} \\ \quad | \qquad\quad >S \\ HC = C\begin{cases} \\ CH_3 \end{cases} \end{array}$$

неустойчивая форма ацетонилацетона — диметилтіофенъ.

Исходя изъ 1.4-дикетоновъ, получаютъ $\alpha \cdot \alpha'$-диалкилъ-производныя

тіофена; β-производныя получаются другимъ путемъ. Выше мы видѣли, что тіофенъ образуется изъ янтарной кислоты и сѣрнистаго фосфора:

$$\begin{array}{l} H_2C-COOH \\ \quad | \\ H_2C-COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HC = C\overset{H}{\diagdown} \\ \;| \qquad\quad \rangle S. \\ HC = C\underset{H}{\diagup} \end{array}$$

янтарная к. тіофенъ.

Аналогично изъ однопроизводныхъ и симметричныхъ двухзамѣщенныхъ янтарной кислоты получаются гомологи тіофена β- и β-β':

$$\begin{array}{l} {}^{CH_3}_{H}\!\!>C-COOH \\ \qquad | \\ {}^{H}_{CH_3}\!\!>C-COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.C = CH\diagdown \\ \qquad | \qquad\qquad \rangle S. \\ CH_3.C = CH\diagup \end{array}$$

симм. диметилянтарная к. β-β'-диметилтіофенъ.

Извѣстное строеніе этихъ соединеній можетъ служить базисомъ для опредѣленія положенія у производныхъ тіофена.

Гомологи тіофена могутъ окисляться въ кислоты, при чемъ каждая боковая цѣпь, какъ и у гомологовъ бензола, переходитъ въ одну карбоксильную группу. Двѣ монокарбоновыя кислоты, α- и β-*тіофеновыя кислоты*:

[Структурные формулы: кольцо тіофена с CO_2H у атома рядом с S (α) и кольцо тіофена с CO_2H в β-положеніи]

CO_2H ... и ... CO_2H, S, S

обладаютъ замѣчательнымъ свойствомъ: когда онѣ вмѣстѣ медленно кристаллизуются изъ холоднаго воднаго раствора, то даютъ смѣсь, которую никакимъ образомъ не удается разложить на два компонента. При окисленіи смѣси α- и β-тіотоленовъ получается кислота, повидимому, совершенно однородная, однако, какъ нельзя иначе допустить на основаніи ея образованія, состоящая изъ смѣси α- и β-кислоты.

Если испарять тіофенъ въ струѣ воздуха и пропускать воздухъ, насыщенный парами тіофена, въ дымящую тщательно охлаждаемую азотную кислоту, то образуется, главнымъ образомъ, *динитротіофенъ*, и вмѣстѣ съ нимъ также *мононитротіофенъ*; послѣдній—твердое тѣло, съ т. пл. 44° и т. к. 224°; онъ имѣетъ совершенно такой же запахъ, какъ и нитробензолъ. Возстановленіемъ нитро получается амидотіофенъ (*тіофенинъ*), который, впрочемъ, въ противоположность анилину, оказывается весьма неустойчивымъ тѣломъ, потому что быстро переходитъ въ массу, похожую на лакъ; напротивъ того, его солянокислая соль прочна; тіофенинъ не способенъ къ образованію діазоніевыхъ соединеній, но съ хлористымъ фенилдиазоніемъ образуетъ кристаллическую оранжеваго цвѣта азокраску.

V. Пиразолъ $C_3H_4N_2$.

394. Пиразолъ получается, между прочимъ, дѣйствіемъ гидразина NH_2-NH_2 на пропаргиловый ацеталь (**148**):

$$CH \vdots C.CH(OC_2H_5)_2 + H_2N.NH_2 = CH \vdots C.CH:N.NH_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

ацеталь пропаргиловаго альдегида. — промежуточный продуктъ, не выдѣленный.

Вѣроятно образующіеся первичный продуктъ сейчасъ же перегруппировывается въ пиразолъ:

$$\begin{array}{ccc} C - CH & & CH - CH \\ \vdots\ \ \ \ \ \| & & \|\ \ \ \ \ \ \| \\ CH\ \ N & \longrightarrow & CH\ \ \ N \\ N\diagup\ \ & & \diagdown\ \diagup \\ H_2\ \ \ & & NH \end{array} \text{ (пиразолъ).}$$

Этимъ синтезомъ одновременно опредѣляется вышеприведенная структурная формула пиразола; на основаніи ея пиразолъ можно разсматривать, какъ пирролъ, въ которомъ одна группа CH замѣщена N. Пиразолъ представляетъ собой слабое основаніе, кристаллизуется, плавится при 70° и оказывается очень устойчивымъ. Водный растворъ его имѣетъ нейтральную реакцію.

Существуютъ важныя производныя не самаго пиразола, но дигидропиразола, *пиразолина*, $C_3H_6N_2$, который получается дѣйствіемъ гидразина (-гидрата) на акролеинъ и потому имѣетъ строеніе

$$\begin{array}{c} CH - CH_2 \\ \|\ \ \ \ \ \ \ \ | \\ N\ \ \ \ CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ NH \end{array};$$

дѣйствіемъ брома онъ превращается въ пиразолъ. Кетонное производное его есть *пиразолонъ*:

$$\begin{array}{c} CH - CH_2 \\ \|\ \ \ \ \ \ \ \ | \\ N\ \ \ \ CO \\ \diagdown\ \diagup \\ NH \end{array}$$

Производныя послѣдняго очень легко получаются дѣйствіемъ фенилгидразина на ацетоуксусный эфиръ:

$$\begin{array}{l} CH_3.C\,\boxed{O \qquad\qquad H_2}\,N \\ \ \ \ \ \ \ |\qquad\qquad + \qquad\qquad | \longrightarrow \\ H_2C - CO.\boxed{OC_2H_5 \qquad H}\,N.C_6H_5 \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_3.C = N \\ \ \ \ \ \ \ \ | \\ H_2C - CO \end{array}\!\!\!\!\!>\!N.C_6H_5.$$

Слѣдовательно, при этомъ образуется *фенилметилпиразолонъ*. Аналогичная конденсація происходитъ при дѣйствіи метилфенил-

гидразина $C_6H_5.HN.NHCH_3$ на ацетоуксусный эфиръ: получается *фенилдиметилпиразолонъ*:

$$\begin{array}{l} CH_3.C - N.CH_3 \\ \quad\ \| \qquad\qquad \rangle N.C_6H_5 \\ \quad HC - CO \end{array}$$

Это тѣло есть антипиринъ $C_{11}H_{12}N_2O$ (открытъ Кнорромъ), который, благодаря своему особенному жаропонижающему дѣйствію, находитъ широкое примѣненіе, какъ противолихорадочное средство; онъ кристаллизуется въ бѣлыхъ пластинкахъ съ т. пл. 113° и можетъ перегоняться безъ разложенія; въ водѣ и алкоголѣ онъ легко растворимъ; водный растворъ его окрашивается отъ $FeCl_3$ въ красный цвѣтъ, съ азотистой кислотой даетъ синезеленое окрашиваніе.

Кромѣ разсмотрѣнныхъ циклическихъ системъ существуетъ еще много другихъ и шестичленныхъ и пятичленныхъ. Здѣсь мы не можемъ ихъ касаться.

Конденсація бензольнаго ядра съ гетероциклическими ядрами.

Изъ числа тѣлъ этого рода мы разсмотримъ хинолинъ, изохинолинъ и индолъ. Съ первыми двумя связаны многіе алкалоиды; индолъ имѣетъ важное значеніе по своему отношенію къ индиго.

1. Хинолинъ, C_9H_7N.

395. Хинолинъ находится въ каменноугольномъ дегтѣ и костяномъ маслѣ; изъ того и изъ другого трудно получить его въ чистомъ видѣ. Хинолинъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ сильнымъ лучепреломленіемъ и характернымъ запахомъ; т. к. 236°, уд. в. 1.1081 при 0°. Онъ имѣетъ характеръ *третичнаго основанія*; значитъ, азотъ въ немъ не связанъ ни съ однимъ атомомъ водорода.

Съ кислотами хинолинъ образуетъ соли; двухромовокислая соль его, $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$, трудно растворима въ водѣ.

Хинолинъ можетъ быть приготовленъ съ помощью различныхъ синтезовъ, которые въ то же время позволяютъ сдѣлать заключеніе о его строеніи. Впервые онъ былъ полученъ Кенигсомъ синтетически, пропусканіемъ паровъ аллиланилина черезъ раскаленную окись свинца:

$$\text{(аллиланилинъ: } H, CH_2, H, CH, H, CH_2, H, NH) + 2O = \text{(хинолинъ: } H, H, H, H, H, H, H, N) + 2H_2O.$$

аллиланилинъ. хинолинъ.

Синтезъ Скраупа состоитъ въ томъ, что нагрѣваютъ смѣсь глицерина и сѣрной кислоты въ присутствіи нитробензола. Водоотнимающимъ дѣйствіемъ сѣрной кислоты изъ глицерина образуется акролеинъ, который соединяется съ анилиномъ въ акролеинанилинъ $C_6H_5N{=}{=}CH{-}CH{=}CH_2$; окисленіе, которое въ синтезѣ Кенигса производится окисью свинца, здѣсь достигается нитробензоломъ. Вмѣсто нитробензола можно примѣнить мышьяковую кислоту.

Другой синтезъ Байера и Древсена даетъ вмѣстѣ съ тѣмъ ясное представленіе о строеніи хинолина; реакція состоитъ въ возстановленіи *о-нитрокоричнаго альдегида*; при этомъ, какъ промежуточный продуктъ, образуется *о*-амидосоединеніе, въ которомъ водороды амидной группы вступаютъ въ реакцію съ кислородомъ альдегидной группы:

$$C_6H_4(NH_2)\text{—}CH{=}CH\text{—}C{\small\begin{matrix}H\\O\end{matrix}} - H_2O =$$

о-амидокоричный альдегидъ. хинолинъ.

Этотъ синтезъ показываетъ, что хинолинъ есть ортопроизводное бензола; слѣдовательно, остается еще опредѣлить структуру азотсодержащаго цикла. При окисленіи образуется двухосновная хинолиновая кислота,

(HOOC, HOOC, H, H, H, N — кольцо пиридина),

которая при перегонкѣ съ известью даетъ пиридинъ. Поэтому, безъ сомнѣнія, хинолинъ заключаетъ въ себѣ одно ядро бензола и одно пиридина, имѣющія два общихъ атома углерода. *Слѣдовательно, хинолинъ есть нафталинъ, въ которомъ одна группа α-CH замѣщена азотомъ.*

Число изомерныхъ однозамѣщенныхъ хинолина, понятно, весьма велико, потому что атомы C, связанные съ водородомъ, всѣ отличаются другъ отъ друга по положенію относительно атома азота; поэтому возможно 7 изомеровъ однозамѣщенныхъ, а число двухзамѣщенныхъ съ одинаковыми группами составляетъ уже 21; еще больше число трехзамѣщенныхъ и т. д.

396. При опредѣленіи положенія заслуживаютъ вниманія три метода: относительное опредѣленіе положенія (**352**), окисленіе и синтезъ Скраупа. При окисленіи вообще удаляется бензольное ядро, а пиридиновое ядро сохраняется. Слѣдовательно, окисленіе даетъ возможность рѣшить, какія замѣщающія группы находятся въ ядрѣ бензола

и какія въ ядрѣ пиридина. Синтезъ Скраупа оказывается важнымъ средствомъ, потому что его можно воспроизводить не только съ анилиномъ, но и съ многочисленными замѣщенными анилина, такъ, напримѣръ, алкилированными въ ядрѣ анилинами, нитранилинами, амидофенолами и т. д. Во всѣхъ получаемыхъ такимъ образомъ производныхъ хинолина замѣщающія группы должны находиться въ бензольномъ ядрѣ, и притомъ у орто-и паразамѣщенныхъ анилиновъ можно прямо выводить положеніе ихъ; потому что изъ

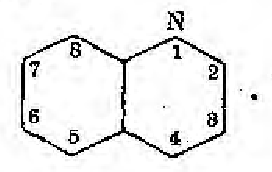
X —NH_2 можетъ образоваться только

X N ; изъ X NH_2 только X N ; но изъ X NH_2 — какъ

X N , такъ и X N.

Значитъ, если примѣнять мета-замѣщенный анилинъ, то нужно ожидать два изомера. Поэтому съ помощью синтеза Скраупа можно приготовить всѣ четыре возможныя производныя замѣщеніемъ въ бензольномъ ядрѣ.

Для обозначенія производныхъ хинолина пользуются схемой, предложенной Рихтеромъ:



Многія *производныя хинолина* получены синтезомъ Скраупа; меньшее число—прямымъ замѣщеніемъ, но сульфокислоты приготовлены послѣднимъ путемъ. Сплавленіемъ съ ѣдкимъ кали онѣ могутъ быть переведены въ оксихинолины, нагрѣваніемъ къ KCN въ ціанхинолины; послѣдніе, при омыленіи, даютъ карбоновыя кислоты.

2-оксихинолинъ или *карбостирилъ* можетъ быть приготовленъ синтетически, отщепленіемъ воды, изъ *о*-амидокоричной кислоты:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH=CH\\ \quad\quad |\\ N|H_2C|COH\end{matrix}\right. - H_2O =$$ (карбостирил: хинолиновое кольцо с OH, N)

о-амидокоричная к. — карбостирилъ.

Онъ имѣетъ характеръ фенола, напримѣръ, растворяется въ щелочахъ и снова осаждается изъ раствора дѣйствіемъ CO_2.

II. Изохинолинъ C_9H_7N.

397. Изохинолинъ находится въ каменноугольномъ дегтѣ и отсюда былъ изолированъ Hoogewerff и van Dorp при помощи трудно растворимой сѣрнокислой соли; это—безцвѣтная жидкость съ запахомъ хинолина, кипитъ при 237° и, разъ только жидкость затвердѣетъ, то плавится при 21°.

Слѣдующій синтезъ раскрываетъ строеніе изохинолина. Исходнымъ матеріаломъ служила *гомофталевая кислота* $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-COOH\ 1\\ COOH\quad\quad 2\end{matrix}$, аммiачная соль которой при нагрѣваніи переходитъ въ гомофталимидъ:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2COONH_4\\ COONH_4\end{matrix}\right. - 2H_2O - NH_3 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2.CO\\ CO-\end{matrix}\right>NH.$$

При нагрѣваніи съ $POCl_3$ оба атома кислорода замѣщаются хлоромъ, по два пая хлора на мѣсто каждаго атома кислорода; вмѣстѣ съ тѣмъ обратно отщепляется $2HCl$, такъ что образуется дихлоризохинолинъ:

$$\begin{matrix} & CH|H & \\ C_6H_4 & CCl|Cl & \\ | & | & \\ C- & N & \\ Cl|Cl & H, & \end{matrix} - 2HCl =$$ (изохинолиновое кольцо с двумя Cl и N)

дихлоризохинолинъ

Послѣдній возстановляется іодистымъ водородомъ и фосфоромъ въ изохинолинъ, который отличается отъ обыкновеннаго хинолина только тѣмъ, что азотъ пиридиноваго ядра не связанъ непосредственно съ бензольнымъ ядромъ

III. Индолъ C_8H_7N.

398. Мы уже упоминали о важномъ значеніи этого соединенія вслѣдствіе отношенія его къ индиго. Связь между названными двумя соединеніями вытекаетъ изъ слѣдующаго ряда переходовъ, найденныхъ почти исключительно Байеромъ.

При обработкѣ *индиго* $C_{16}H_{10}O_2N_2$ азотной кислотой получается продуктъ окисленія *изатинъ* $C_8H_5NO_2$, который былъ полученъ также синтетически, именно, слѣдующимъ путемъ: хлорангидридъ о-нитробензойной к. даетъ, при дѣйствіи $AgCN$, нитрилъ, а послѣдній, при омыленіи, соотвѣтствующую кислоту:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COCl\ 2\\ NO_2\quad 1\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.CN\\ NO_2\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.COOH.\\ NO_2\end{matrix}\right.$$

хлорангидридъ о-нитробензойной к. — о-нитробензоилмуравьиная к.

Образующаяся при возстановленіи амидокислота въ силу интрамолекулярнаго отщепленія воды легко переходитъ въ изатинъ:

$$C_6H_4\langle{}^{N|H_2}_{CO.C|O|OH} - H_2O = C_6H_4\langle{}^{N}_{CO}\rangle C.OH.$$

о-амидобензоилмуравьиная к. изатинъ.

Изатинъ возстановляется Zn-пылью $+$ HCl въ *диоксиндолъ* $C_8H_7O_2N$, который, съ своей стороны, образуется также отщепленіемъ воды изъ неустойчивой α-амидоминдальной кислоты, чѣмъ опредѣляется структура диоксиндола:

$$C_6H_4\langle{}^{NH|H}_{CHOH—CO|OH} - H_2O = C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH(OH)}\rangle CO.$$

α-амидоминдальная к. диоксиндолъ

Дальнѣйшимъ возстановленіемъ диоксиндола оловомъ и соляной кислотой образуется *оксиндолъ*, который въ свою очередь можетъ быть полученъ возстановленіемъ *о*-нитрофенилуксусной кислоты:

$$C_6H_4\langle{}^{NH|H}_{CH_2.CO|OH} - H_2O = C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH_2}\rangle CO.$$

амидофенилуксусная к. оксиндолъ

Наконецъ, оксиндолъ, при перегонкѣ съ цинковой пылью даетъ *индолъ* C_8H_7N; слѣдовательно, для индола нужно признать структурную формулу $C_6H_4\langle{}^{NH}_{CH}\rangle CH$, которую можно изобразить такъ:

N (индолъ);

т.-е. индолъ заключаетъ въ себѣ бензольное ядро, конденсированное съ ядромъ пиррола. Дѣйствительно, индолъ обнаруживаетъ также нѣкоторыя свойства пиррола; напримѣръ, онъ представляетъ собой лишь очень слабое основаніе и отъ соляной кислоты окрашивается въ красный цвѣтъ.

β-метилиндолъ или *скатолъ* находится въ испражненіяхъ и обусловливаетъ главнымъ образомъ ихъ непріятный запахъ. Онъ образуется изъ бѣлковыхъ веществъ при гніеніи или при сплавленіи ихъ съ ѣдкимъ кали. Затѣмъ онъ былъ обнаруженъ въ продажномъ индійскомъ индиго.

Строеніе индиго вытекаетъ на основаніи его образованія изъ *хлористаго изатина*; послѣдній можетъ быть полученъ изъ изатина и

PCl_5 и при обработкѣ цинковой пылью съ уксусной кислотой даетъ индиго:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}\right\rangle C\,|\,Cl + Cl\,|\,C\left\langle\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 =$$

$$+ H\,|\,H \quad H\,|\,H$$

хлористый изатинъ.

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

индиго.

Слѣдующій синтезъ доказываетъ, что при образованіи индиго, дѣйствительно, между остатками изатина возникаетъ углеродная связь. Дѣло въ томъ, что индиго можно приготовить обработкой *о-динитродифенилдиацетиленъ* $C_6H_4.C\equiv C-C\equiv C.C_6H_4$ (с группами NO_2 и O_2N) сѣрной кислотой и послѣдующимъ возстановленіемъ. Но въ этомъ соединеніи уже имѣется углеродная связь, которая получается при синтезѣ съ помощью хлористаго изатина.

399. Индиго было извѣстно уже въ древности; оно принадлежитъ къ числу самыхъ красивыхъ синихъ красокъ и къ тому же очень устойчиво къ дѣйствію свѣта, не линяетъ, равно какъ не разлагается отъ кислотъ и щелочей. Оно добывается изъ нѣкоторыхъ растеній, именно Indigofera tinctoria и I. leptostycha, которыя въ широкихъ размѣрахъ культивируются въ Индіи, Бенгаліи, Явѣ и др. Названныя растенія содержать въ себѣ глюкозидъ, *индиканъ*, находящійся главнымъ образомъ въ листьяхъ; отсюда его извлекаютъ горячей водой. Индиканъ — кристаллическое вещество состава $C_{14}H_{17}O_6N + 3H_2O$. Листья вмѣстѣ съ этимъ глюкозидомъ, содержатъ еще энзиму, которая, подобно другимъ энзимамъ, теряетъ свое дѣйствіе отъ кипящей воды. Значитъ, когда хотятъ добыть индиканъ, то слѣдуетъ примѣнять *горячую* воду. При извлеченіи холодной водой глюкозидъ расщепляется указанной энзимой, также переходящей въ растворѣ, на глюкозу и *индоксилъ* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\COH\end{matrix}\right\rangle CH$, который довольно проченъ въ слабо кисломъ растворѣ, но въ слабо щелочномъ очень быстро окисляется въ индиго. Для добыванія индиго изъ названныхъ растеній листья ихъ смачиваютъ теплой водой и оставляютъ стоять нѣсколько часовъ. Полученный водный экстрактъ перемѣшиваютъ, заставляя для этого вращаться въ немъ колесо съ деревянными лопастями, чѣмъ достигается энергичная аэрація жидкости, необходимая для окисленія индоксила въ индиго. Для ускоренія процесса дѣлаютъ жидкость щелочной, прибавляя немного извести. Образовавшееся индиго осаждается, отфильтровывается, высушивается и въ формѣ небольшихъ кубиковъ идетъ въ продажу.

Продажное природное индиго, на ряду съ *индиготиномъ*, собственно синей краской, содержитъ еще красное индиго, бурое индиго и клеевыя вещества. Эти вещества можно извлечь обработкой водой, алкоголемъ, щелочами и такимъ образомъ отдѣлить отъ индиготина, который нерастворимъ въ названныхъ растворителяхъ.

Высокая цѣна индиго дала поводъ произвести множество опытовъ синтетическаго полученія индиго. Слѣдующій методъ, практикуемый на „Badische Anilin-und Sodafabrik“, далъ такіе результаты, что искусственное индиго можетъ конкуррировать съ природнымъ; кромѣ того, синтетическій продуктъ представляетъ собой чистый индиготинъ, что во многихъ случаяхъ имѣетъ преимущества въ красильной техникѣ.

Антраниловая кислота (*о*-амидобензойная) $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO_2H\end{cases}$ и монохлоруксусная кислота сначала комбинируются въ фенилглицинкарбоновую кислоту:

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,H + Cl\;H_2C.CO_2H\\CO_2H\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NH\;H_2\;C.CO_2H\\C\;O\;\;OH\end{cases}$$

p-фенилглицинкарбоновая к.

Послѣдняя при сплавленіи съ $NaOH$ переходитъ въ индоксилъ

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH,$$

который въ щелочномъ растворѣ окисляется кислородомъ воздуха въ индиго.

Этотъ синтезъ сдѣлалъ возможнымъ производство индиго, потому что былъ найденъ дешевый способъ полученія антраниловой кислоты. Она готовится съ помощью фталимида (**350**) изъ фталевой кислоты, которая получается окисленіемъ нафталина.

Индиготинъ представляетъ собой темнобурый порошокъ, который при растираніи принимаетъ блескъ мѣди. Онъ можетъ возгоняться in vacuo безъ разложенія; удалось опредѣлить также плотность его пара; его можно перекристаллизовать изъ нитробензола или анилина; растворяется также въ кипящей ледяной уксусной кислотѣ. Въ большинствѣ другихъ растворителей онъ нерастворимъ. Однако для крашенія нужно имѣть краску въ растворѣ и растворомъ пропитывать ткань. Для этого можно перевести его въ растворимыя сульфокислоты, нагрѣваніемъ съ дымящей сѣрной кислотой, но онѣ менѣе прочны. Крашеніе синимъ индиго производится издавна по способу „Verküpung“. Синее индиго возстановленіемъ превращается (поглощаетъ $2H$) въ *бѣлое индиго* $C_{16}H_{12}N_2O_2$, бѣлаго цвѣта кристаллическое тѣло, имѣющее характеръ фенола, такъ какъ оно растворяется въ щелочахъ. Въ такомъ щелочномъ растворѣ бѣлое индиго быстро окисляется на воздухѣ по уравненію: $C_{16}H_{12}N_2O_2 + O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O_2$ (**382**). Пропитываютъ ткань щелочнымъ растворомъ и оставляютъ на воздухѣ,

Синее индиго образуется въ непосредственномъ соприкосновеніи съ волокномъ и прочно пристаетъ къ нему.

Возстановленіе индиго въ бѣлое индиго регулируется въ производствѣ, смотря по тому, хотятъ ли красить шерсть, бумагу или шелкъ. Для первыхъ двухъ выгодно возстановлять сѣрноватистокислыми солями.

Растворъ сѣрноватистокислаго цинка смѣшивается съ избыткомъ известковаго молока, отчего выпадаетъ гидратъ окиси цинка. Въ растворъ сѣрноватистокислаго кальція вносятъ затѣмъ размѣшанное съ водой синее индиго и нагрѣваютъ до 60°; такимъ образомъ въ нѣсколько моментовъ получается очень концентрированный щелочной растворъ бѣлаго индиго, который разбавляютъ, какъ нужно для крашенія, водой.

Алкалоиды.

400. Въ нѣкоторыхъ видахъ растеній находятся особенныя вещества основного характера и иногда сложнаго состава, которымъ присвоено общее названіе алкалоидовъ. Это общее названіе беретъ начало отъ прежнихъ временъ, и имѣетъ такое же основаніе какъ, скажемъ, собирательное названіе растительныя кислоты для встрѣчающихся въ растеніяхъ кислотъ, строенія которыхъ не знали.

Точно такъ же, какъ кислоты приходится теперь отнести къ различнымъ классамъ соединеній (къ жирнымъ или ароматическимъ, одноосновнымъ и многоосновнымъ кислотамъ), и здѣсь также оказалось, что отдѣльные алкалоиды принадлежатъ къ самымъ различнымъ классамъ тѣлъ. Впрочемъ, громадное большинство изъ нихъ можно производить отъ *пиридина* (хинолина и изохинолина), тогда какъ незначительное число принадлежитъ къ жирному ряду. Нѣкоторые изъ этихъ послѣднихъ были разсмотрѣны уже раньше, такъ бетаинъ, мускаринъ, холинъ, каффеинъ и теоброминъ. Здѣсь мы разсмотримъ нѣсколько подробнѣе только отдѣльные представители изъ тѣхъ алкалоидовъ, которые являются производными пиридина.

Ихъ отличаютъ также въ качествѣ собственно алкалоидовъ отъ остальныхъ, которые названы растительными основаніями.

Общія свойства.

401. Одинъ и тотъ же алкалоидъ рѣдко находится въ различныхъ семействахъ растеній; многія семейства не содержатъ алкалоидовъ. Почти всѣ алкалоиды встрѣчаются въ двудольныхъ. Только немногіе представляютъ собой жидкости (коніинъ, никотинъ); большинство — твердыя кристаллическія тѣла. Многіе — оптически дѣятельны, и притомъ вращаютъ влѣво; только, какъ исключеніе, встрѣчаются правовращающіе алкалоиды. Алкалоиды имѣютъ щелочную реакцію и горькій вкусъ; большей частью они нерастворимы въ водѣ, но болѣе или менѣе растворимы въ эфирѣ, и легко растворяются въ алкоголѣ; въ щелочахъ большей частью нерастворимы, но съ кислотами образуютъ хорошо кристаллизующіяся соли.

Удемансъ нашелъ, что удѣльное вращеніе водныхъ растворовъ солей алкалоидовъ съ различными сильными кислотами зависитъ только отъ алкалоидовъ, а кислотный остатокъ не имѣетъ вліянія. Однако, иначе дѣло обстоитъ въ соляхъ съ слабыми кислотами. Это объясняется такъ: соли сильныхъ кислотъ почти сполна іонизируютъ; въ ихъ водномъ растворѣ имѣется дѣятельный катіонъ, поэтому только его концентрація имѣетъ значеніе для величины вращенія. Соли слабыхъ кислотъ, напротивъ того, въ значительной части не распадаются на іоны; поэтому ихъ растворы обладаютъ инымъ удѣльнымъ вращеніемъ, такъ какъ онѣ заключаютъ въ себѣ до нѣкоторой степени другое вращающее вещество.

Многіе алкалоиды даютъ характерныя цвѣтныя реакціи, по которымъ ихъ можно узнавать. Очень многіе алкалоиды осаждаются изъ воднаго (или кислотнаго) раствора нѣкоторыми реактивами; такими *общими реактивами на алкалоиды* являются, между прочимъ, таннинъ, фосфорномолибденовая кислота, двойная соль $KJ.HgJ_2$. Большинство алкалоидовъ является сильными ядами.

Иногда въ качествѣ противоядія можно употреблять чай, потому что онъ содержитъ таннинъ, который осаждаетъ алкалоидъ и тѣмъ самымъ дѣлаетъ его безвреднымъ.

Большинство алкалоидовъ оказывается третичными аминами, поэтому они даютъ продукты присоединенія съ іодистымъ метиломъ; нѣтъ ни одного, который имѣлъ бы характеръ первичнаго амина. Многіе алкалоиды заключаютъ въ себѣ остатки сложныхъ эфировъ или группы $CH_3.O$. Первые отщепляются при омыленіи (нагрѣваніе со щелочами или кислотами), послѣднія — нагрѣваніемъ съ іодистымъ водородомъ, при чемъ образуется іодистый метилъ. Гидроксильныя группы можно обнаружить обыкновеннымъ путемъ (съ помощью хлорангидридовъ или уксуснаго ангидрида). При сухой перегонкѣ или при нагрѣваніи съ цинковой пылью получаются иногда замѣщенные пиридины.

Строеніе многихъ алкалоидовъ, благодаря ихъ сложному составу, еще не удалось выяснить; поэтому пока невозможна вполнѣ раціональная классификація ихъ.

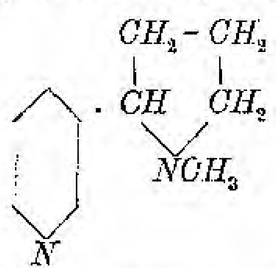
402. *Добываніе алкалоидовъ изъ растеній* производится большей частью такъ, что мелко нарѣзанныя части растеній помѣщаютъ въ длинную, вытянутую на концѣ трубку, въ которой на мѣстѣ съуженія находится немного стеклянной ваты, асбеста или чего-нибудь подобнаго; затѣмъ, черезъ нее просасываютъ подкисленную воду, которая, слѣдовательно, медленно проходитъ черезъ высокій слой экстрагируемаго вещества и стекаетъ внизу по каплямъ; обыкновенно вмѣстѣ съ алкалоидомъ въ растворъ переходятъ пигменты, углеводы, минеральныя соли и т. д. Если алкалоидъ летучъ или трудно растворимъ, то, прибавивши къ кислой жидкости щелочи, въ первомъ случаѣ основаніе отгоняютъ съ водянымъ паромъ, во второмъ — получаютъ его просто фильтрованіемъ. Большей частью требуется дальнѣйшее очищеніе неоднократной кристаллизаціей свободнаго алкалоида или какой-либо его соли.

Отдѣльные алкалоиды.

403. *Конінъ*, $C_8H_{17}N$. Синтезъ этого соединенія уже былъ разсмотрѣнъ (**388**). Конінъ находится въ болиголовѣ (Conium maculatum);

онъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ одуряющимъ запахомъ; т. к. 167°, мало растворяется въ водѣ и очень ядовитъ. Онъ имѣетъ непріятный одуряющій запахъ и острый вкусъ.

404. *Никотинъ*, $C_{10}H_{14}N_2$, находится въ листьяхъ табака, въ соединеніи съ яблочной и лимонной кислотой; это—маслянистая, безцвѣтная жидкость, имѣющая лѣвое вращеніе; легко растворяется въ водѣ и пахнетъ табакомъ; впрочемъ, запахъ замѣчается гораздо меньше въ свѣжеперегнанномъ препаратѣ, нежели въ старомъ. Точка кипѣнія 246.7°; никотинъ весьма ядовитъ. На воздухѣ онъ быстро бурѣетъ. Въ настоящее время никотину даютъ слѣдующую структурную формулу:



т.-е. онъ заключаетъ въ себѣ гидрогенизованный циклъ пиррола, метилированный при атомѣ азота, и одно β-замѣщенное ядро пиридина. Формула, кромѣ того, объясняетъ то, что никотинъ представляетъ собой двутретичное основаніе и при окисленіи хамелеономъ даетъ никотиновую кислоту. Никотинъ удалось приготовить синтетически, благодаря чему подтверждается вышеприведенная структура. При синтезѣ получаютъ также правовращающій никотинъ, который гораздо меньше ядовитъ, нежели лѣвовращающій природный, а также вызываетъ иныя физіологическія дѣйствія (**222**).

405. *Атропинъ*, $C_{17}H_{23}O_3N$, заключается въ бѣшеной вишнѣ (Atropa belladonna) и въ плодахъ дурмана Datura stramonium. Атропинъ кристалличенъ, плавится при 115.5° и очень ядовитъ. Благодаря специфическому дѣйствію, т.-е. тому, что разведенный растворъ атропина, пущенный каплями въ глазъ, производитъ расширеніе зрачковъ, онъ находитъ примѣненіе при лѣченіи глазныхъ болѣзней. Атропинъ оптически недѣятеленъ. При нагрѣваніи съ соляной кислотой или съ ѣдкимъ натромъ до 120° онъ расщепляется, поглощая воду, на *тропинъ* и *троповую кислоту*:

$$\underset{\text{атропинъ}}{C_{17}H_{23}O_3N} + H_2O = \underset{\text{тропинъ}}{C_8H_{15}ON} + \underset{\text{троповая к.}}{C_9H_{10}O_3}.$$

Изъ этихъ продуктовъ расщепленія, при дѣйствіи соляной кислоты, обратно можетъ образоваться атропинъ; значитъ, атропинъ нужно разсматривать, какъ сложный эфиръ, тропиновый эфиръ троповой кислоты. Строеніе троповой кислоты извѣстно; это есть α-фенил-β-оксипропіоновая кислота

$$C_6H_5.CH\begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} \quad ;$$

тропинъ, по всей вѣроятности, имѣетъ слѣдующее строеніе:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{I} & & \text{II} & \\ H_2C & - & CH & \cdots & CH_2 \\ \vdots & & | & & | \\ \vdots & & N.CH_3 & & CHOH, \\ \vdots & & | & & | \\ H_2C & - & CH & \cdots & CH_2 \end{array}$$

т.-е. онъ состоитъ изъ углероднаго кольца съ срединнымъ звеномъ азота. Эта формула объясняетъ, почему, смотря по условіямъ опыта, получаютъ различные продукты распада, такъ какъ были получены и производныя пиррола (кольцо I), и замѣщенные пиперидины (кольцо II) и наконецъ также производныя гептаметилена (внѣшнее кольцо).

406. *Гіосціаминъ* находится въ беленѣ; онъ изомеренъ съ атропиномъ и при дѣйствіи алкогольнаго ѣдкаго кали переходитъ въ послѣдній; онъ также расщепляется на тропинъ и троповую кислоту; изомерія здѣсь, по всей вѣроятности, стереохимическаго характера.

407. *Кокаинъ* $C_{17}H_{21}O_4N$. Въ листьяхъ кока (Erythroxylon coca) встрѣчаются различные алкалоиды, среди которыхъ наиболѣе изученъ *кокаинъ*, потому что онъ обладаетъ способностью вызывать мѣстную нечувствительность. Онъ кристаллизуется, легко растворимъ въ алкоголѣ и плавится при 98°. При нагрѣваніи съ сильными кислотами отщепляется бензоильная и одна метильная группы, и получается *экгонинъ*, $C_9H_{15}O_3N$; поэтому кокаину можно приписать формулу

$$C_9H_{13}O_2N\begin{cases}OCH_3\\ COC_6H_5.\end{cases}$$

Кокаинъ можетъ обратно получаться изъ экгонина введеніемъ въ экгонинъ бензоила и метила. Экгонинъ представляетъ кетонное производное тропина.

408. *Морфинъ*, $C_{17}H_{19}O_3N$,—наиболѣе давно извѣстный алкалоидъ. Онъ былъ полученъ Сертюрнеромъ въ 1806 году изъ опіума. Опіумъ есть сгущенный сокъ сѣменныхъ коробочекъ Papaver somniferum. Онъ состоитъ изъ крайне сложной смѣси, которая содержитъ въ себѣ между прочимъ каучукъ, жиръ, смолы, гумми, сахара, бѣлки, минеральныя соли, нѣкоторыя органическія кислоты и т. д. на ряду съ множествомъ алкалоидовъ. Изъ двадцати алкалоидовъ, обнаруженныхъ въ опіумѣ, морфинъ является въ наибольшемъ количествѣ; опіумъ содержитъ въ среднемъ 10% этого алкалоида.

Морфинъ кристаллизуется, плавится при 230° съ разложеніемъ и мало растворимъ въ водѣ, не имѣетъ запаха и производитъ притупляющее боль и наркотизующее дѣйствіе. При перегонкѣ съ цинковой пылью образуются пирролъ, пиридинъ, хинолинъ и фенантренъ. Морфинъ представляетъ собой третичное основаніе, имѣющее въ то же время характеръ фенола, что видно по растворимости его въ щелочахъ.

Наркотинъ, $C_{22}H_{23}O_7N$, представляетъ, послѣ морфина, главную составную часть опіума (около 6%); онъ кристаллизуется, плавится

при 176° и не очень ядовитъ; наркотинъ является слабымъ (третичнымъ) основаніемъ, такъ какъ его соли легко расщепляются гидролитически. Наркотинъ содержитъ три оксиметильныя группы: $C_{19}H_{14}O_4N(OCH_3)_3$. Соединеніе $C_{19}H_{14}O_4N(OH)_3$ называется *нор-наркотинъ*. При гидролизѣ наркотинъ даетъ ангидридъ меконииновой кислоты $C_{10}H_{10}O_4$ и *котарнинъ* $C_{12}H_{13}NO_3$, который, дѣйствіемъ брома, можетъ быть переведенъ въ диброминпиридинъ. Котарнинъ есть производное изохинолина.

410. *Хининъ*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Въ корняхъ различныхъ деревьевъ (виды Cinchona и Remya) находится много алкалоидовъ, изъ которыхъ выдѣлено 24; но, по всей вѣроятности, ихъ содержится еще больше. Среди нихъ хининъ, благодаря своимъ превосходнымъ противолихорадочнымъ свойствамъ, занимаетъ первое мѣсто. Изъ остальныхъ наиболѣе важенъ *цинхонинъ* $C_{19}H_{22}N_2O$, такъ какъ онъ производитъ дѣйствіе, сходное съ хининомъ, но въ болѣе слабой степени.

Кромѣ алкалоидовъ названные корни содержатъ различныя кислоты (хинная к. и др.) и индифферентныя соединенія (хинидинъ и др.).

Хининъ очень мало растворимъ въ водѣ, показываетъ лѣвое вращеніе и въ безводномъ состояніи плавится при 177°, а съ тремя молекулами кристаллизаціонной воды—при 57°.

Хининъ представляетъ собой сильное основаніе, въ которомъ оба атома *N* оказываются третичными, и соединяется съ двумя эквивалентами кислоты.

Соли хинина въ слабомъ растворѣ обнаруживаютъ великолѣпную синюю флуоресценцію, явленіе, которое можетъ служить для открытія этого основанія.

Строеніе хинина отчасти выяснено особенно благодаря изслѣдованіямъ Кёнигса и Скраупа. Повидимому, онъ состоитъ изъ двухъ циклическихъ системъ и содержитъ группу гидроксильную и метоксильную: $CH_3O.C_9H_5N-C_{10}H_{15}(OH)N$. Первая изъ циклическихъ системъ есть 5-метоксихинолинъ, который получается изъ хинина сплавленіемъ съ *KOH*. Второй циклъ, вѣроятно, аналогиченъ тому, который принятъ для тропина (**405**).

411. *Стрихнинъ*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Въ рвотныхъ орѣшкахъ (чилибуха), т.-е. сѣменахъ Nux Vomica, равно и въ другихъ видахъ Strychnos находятся три алкалоида: *стрихнинъ*, *бруцинъ* и *кураринъ* являющіеся сильными ядами.

Относительно структуры кураринa еще мало извѣстно, но хорошо изучены его физіологическія свойства; въ малыхъ дозахъ онъ производитъ полный параличъ.

Стрихнинъ и бруцинъ, напротивъ того, вызываютъ сильныя, съ смертельнымъ исходомъ, судороги, т.-е. сокращенія мускульной ткани; поэтому кураринъ можно употреблять въ качествѣ противоядія.

Стрихнинъ плавится при 265°, кристаллизуется и почти нерастворимъ въ водѣ; это есть однозначное третичное основаніе; только одинъ изъ его атомовъ азота имѣетъ основныя свойства. При сплавленіи съ *KOH* стрихнинъ даетъ хинолинъ и индолъ; при перегонкѣ съ известью—β-пиколинъ (**388**). При нагрѣваніи съ цинковой пылью былъ полученъ, между прочимъ, карбазолъ (**379**).

Бѣлковыя вещества.

412. Послѣднюю главу этой книги мы посвятимъ краткому очерку бѣлковыхъ веществъ. Эти соединенія имѣютъ самое важное значеніе для жизнедѣятельности животныхъ и растеній, но въ то же время, благодаря своему въ высшей степени сложному составу, представляютъ для химическаго изслѣдованія величайшія затрудненія. Громадное физіологическое значеніе этихъ веществъ вытекаетъ изъ того, что сухое вещество животнаго тѣла, не считая жира и минеральныхъ составныхъ частей, состоитъ почти сполна изъ бѣлковыхъ веществъ; кромѣ того, каждая растительная клѣтка содержитъ ихъ, какъ необходимую составную часть, и наконецъ бѣлковыя вещества являются наиболѣе важнымъ источникомъ питанія для человѣка и животныхъ; потому что, если въ теченіе нѣкотораго времени питанія можно обходиться безъ жировъ и углеводовъ, животное непремѣнно погибаетъ безъ бѣлковыхъ веществъ.

Помимо сложности состава, еще другія свойства бѣлковыхъ веществъ затрудняютъ ихъ изслѣдованіе. Дѣло въ томъ, что за немногими исключеніями они не кристаллизуются; нѣтъ ни одного, которое могло бы перегоняться безъ разложенія. Такимъ образомъ, мы не имѣемъ здѣсь очень важныхъ вспомогательныхъ средствъ для выдѣленія индивидуальныхъ веществъ. Къ тому же многія изъ этихъ тѣлъ оказываются крайне измѣнчивыми и обнаруживаютъ не рѣзкія отличія другъ отъ друга.

Подъ именемъ *протеиновыхъ веществъ* объединяются бѣлковыя вещества и очень близкія къ нимъ, *протеиды и альбуминоиды*. Сначала мы разсмотримъ *собственно* бѣлковыя вещества, называемыя также природными бѣлками. Они обнаруживаютъ какъ въ физическомъ, такъ и въ химическомъ отношеніи, иногда весьма не одинаковыя свойства; поэтому необходимо сначала указать эти общія свойства, характерныя для бѣлковыхъ веществъ.

412. Бѣлковыя вещества состоятъ только изъ пяти элементовъ и по своему процентному составу незначительно отличаются другъ отъ друга; % составъ колеблется между слѣдующими числами:

углерода.	50—55%
водорода	6.5— 7.3%
азота	15—17.6%
кислорода	19—24%
сѣры	0.3—2.4%.

Особая группа, *нуклеины*, содержитъ также фосфоръ.

Растворы бѣлковыхъ веществъ всѣ оптически дѣятельны, и притомъ вращаютъ влѣво. Бѣлки относятся къ числу коллоидовъ, т.-е. они не диффундируютъ черезъ пергаментную бумагу и т. д. Этимъ свойствомъ часто пользуются для отдѣленія ихъ отъ солей и другихъ диффундирующихъ примѣсей.

Только немногіе бѣлки получены до сихъ поръ въ кристаллическомъ видѣ, напримѣръ, альбуминъ кровяной сыворотки; большинство представляетъ собой бѣлыя аморфныя тѣла, и не имѣютъ опредѣленной точки плавленія, но при нагрѣваніи обугливаются, съ выдѣленіемъ газовъ.

Нѣкоторыя бѣлковыя вещества могутъ *высаливаться* изъ растворовъ, другія нѣтъ. Это—важное средство для распознаванія и отдѣленія видовъ. Высаливаніе производится большей частью съ помощью поваренной соли или сѣрнокислой магнезіи; весьма замѣчательно, что не только всѣ бѣлковыя вещества, но и вообще протеиновыя вещества, какъ изъ нейтральныхъ, такъ изъ кислыхъ растворовъ, могутъ сполна высаливаться сѣрнокислымъ аммоніемъ. Природныя бѣлковыя вещества можно выдѣлять изъ ихъ водныхъ растворовъ дробнымъ осажденіемъ, постепенно усиливая концентрацію сѣрнокислаго аммонія. Концентрація, при которой соль начинаетъ осаждать какое-нибудь бѣлковое тѣло, въ такой же степени характерна для него, какъ и растворимость для кристаллическаго вещества. Если высаливаніе происходитъ при обыкновенной температурѣ, то бѣлковыя вещества отъ этого не измѣняются, потому что послѣ этой операціи они обнаруживаютъ тѣ же самыя отношенія растворимости, какъ и до этого.

413. Алкоголь осаждаетъ безъ измѣненія бѣлковыя вещества изъ воднаго раствора; впрочемъ, отъ крѣпкаго алкоголя они *свертываются*; то же происходитъ при кипяченіи съ водой. Каждое природное бѣлковое тѣло имѣетъ свою собственную точку свертыванія, т.-е. свертывается при опредѣленной температурѣ.

Отъ свертыванія теряются всѣ различія въ растворимости различныхъ бѣлковыхъ веществъ; они становятся нерастворимыми въ нейтральныхъ растворителяхъ. Единственное средство перевести ихъ снова въ растворъ, это—обработка разведенными щелочами или минеральными кислотами.

Растворъ съ такими же свойствами получается кипяченіемъ несвернувшагося бѣлка съ большимъ количествомъ уксусной кислоты или щелочи. Природные и свернувшіеся бѣлки при этомъ претерпѣваютъ, *впрочемъ*, *измѣненіе*; они, какъ говорятъ, денатурируются. Если для этого примѣняли щелочь, то получается такъ наз. *альбуминатъ*; если же употребляли кислоту, то образуется *синтонинъ* (ацидальбуминъ). Оба эти вещества различны по своему составу; выше мы уже видѣли, что при обработкѣ бѣлковыхъ тѣлъ щелочами отщепляются аммiакъ и сѣроводородъ. Альбуминатъ и синтонинъ совершенно нерастворимы въ водѣ, слѣдовательно, они выпадаютъ при нейтрализаціи ихъ растворовъ.

Бѣлковыя тѣла осаждаются изъ водного раствора различными веществами, такъ какъ они или свертываются или вступаютъ въ соединенія, нерастворимыя въ водѣ. Первое производится прибавленіемъ минеральныхъ кислотъ, лучше всего азотной.

Нерастворимыя въ водѣ соединенія осаждаются солями большинства тяжелыхъ металловъ, особенно сѣрнокислой мѣдью, хлорнымъ желѣзомъ и кислымъ растворомъ сулемы. Такимъ образомъ, бѣлко-

вые тѣла ведутъ себя, какъ слабыя кислоты, которыя съ окислами названныхъ металловъ даютъ солеобразныя соединенія.

Съ нѣкоторыми слабыми кислотами получаются также нерастворимыя соединенія; такимъ образомъ, бѣлокъ ведетъ себя, какъ основаніе и какъ кислота; въ этомъ сказывается полная аналогія съ главными продуктами распада, амидокислотами. Такими слабыми кислотами являются *дубильная кислота*, *пикриновая*, *фосфорновольфрамовая* и другія; такъ какъ послѣдняя изъ названныхъ кислотъ сполна осаждаетъ бѣлковыя тѣла, то ею пользуются, на ряду съ свертываніемъ при кипяченіи и осажденіемъ алкоголемъ, для выдѣленія растворимаго бѣлка.

414. Существуютъ различныя *реакціи на бѣлковыя вещества*. Слѣдуетъ указать: 1) *реактивъ Миллона* (растворъ азотнокислой окиси ртути+азотистая кислота) даетъ при нагрѣваніи съ бѣлковыми тѣлами красную свернувшуюся массу; 2) *ксантопротеиновая реакція*, т.-е. оранжевое окрашиваніе при кипяченіи съ азотной кислотой; 3) *біуретовая реакція*: отъ прибавленія ѣдкаго кали и затѣмъ нѣсколькихъ капель слабаго раствора (2%) сѣрнокислой мѣди получается красивое фіолетовое окрашиваніе. Эта реакція получила свое названіе отъ того, что то же явленіе даетъ біуретъ (**253**).

Бѣлковыя тѣла дѣлятъ на слѣдующія группы:

I. Собственно бѣлковыя тѣла:

a) *альбумины;* сюда принадлежатъ кровяной альбуминъ, яичный альбуминъ, молочный, мясной альбуминъ.
b) *глобулины*: фибриногенъ, кровяной глобулинъ и растительный глобулинъ (клейковина),
c) *свертывающіяся бѣлковыя тѣла*: фибриногенъ, міозинъ, міогенъ.
d) *нуклеоальбумины*: казеинъ, вителлинъ.

II. Продукты превращенія собственно бѣлковыхъ веществъ:

a) *денатурированные бѣлки*: ацидальбумины (синтонины) и альбуминаты.
b) альбумозы и пептоны.

III. Протеиды: соединенія бѣлка съ другими, большей частью, весьма сложными тѣлами.

a) *нуклеопротеиды*: соединенія съ нуклеиновой кислотой.
b) *гемоглобины*.
c) *глюкопротеиды*: соединенія съ углеводами (слизи).

IV. Альбуминоиды.

Вотъ еще кое-что относительно специфическихъ особенностей этихъ классовъ.

Альбумины—наиболѣе извѣстныя и наиболѣе легко доступныя бѣлковыя вещества; всѣ они были получены въ видѣ хорошихъ кристалловъ и, слѣдовательно, принадлежатъ къ числу немногихъ бѣлковъ,

относительно которыхъ достовѣрно извѣстно, что они представляютъ собой химическіе индивидуумы. Они растворимы въ чистой водѣ, затѣмъ въ разведенныхъ кислотахъ, щелочахъ и растворахъ солей.

Нейтральные растворы ихъ не осаждаются ни $NaCl$, ни $MgSO_4$, а равно и полунасыщеннымъ растворомъ $(NH_4)_2SO_4$. Этимъ они отличаются отъ всегда сопровождающихъ ихъ глобулиновъ.

Глобулины отличаются отъ альбуминовъ, кромѣ способности высаливаться, еще и тѣмъ, что въ водѣ они не растворяются, но растворяются въ слабыхъ нейтральныхъ растворахъ солей и углекислыхъ щелочей. $MgSO_4$ при 30° сполна высаливаетъ ихъ, $NaCl$—не сполна. Глобулины не были получены въ кристаллическомъ видѣ.

Свертывающіеся бѣлки обладаютъ свойствомъ створаживаться подъ вліяніемъ фермента, т.-е. переходить въ промежуточную стадію между растворимымъ и свернувшимся состояніемъ. Створоженное вещество нерастворимо въ водѣ и растворахъ солей, но при нагрѣваніи, при дѣйствіи крѣпкаго алкоголя свертывается.

Нуклеоальбумины содержатъ фосфоръ, имѣютъ ясно кислую реакцію окрашиваютъ лакмусъ въ красный цвѣтъ, сами по себѣ мало растворимы въ водѣ, напротивъ того, легко растворяются въ формѣ щелочныхъ или аммiачныхъ солей. Растворъ ихъ солей не можетъ свертываться и не измѣняется отъ кипяченія.

Относительно названныхъ подъ II а) *продуктовъ превращенія бѣлковыхъ веществъ* рѣчь была уже выше.

Изъ всѣхъ протеиновыхъ веществъ умѣреннымъ гидролизомъ можно получить продукты, которые еще обнаруживаютъ общій характеръ бѣлковыхъ веществъ; именно, они нерастворимы въ алкоголѣ и даютъ реакціи ксантопротеиновую и биуретовую. Эти тѣла называются *альбумозами* и *пептонами* (указаны подъ II b). Они образуются также при дѣйствіи желудочнаго сока на протеиновыя вещества. Ихъ можно разсматривать, какъ промежуточные продукты полнаго гидролитическаго расщепленія; при этомъ альбумозы стоятъ ближе къ протеиновымъ веществамъ, пептоны къ амидокислотамъ.

415. Къ собственно бѣлковымъ тѣламъ очень близко стоятъ *протеиды*, соединенія бѣлка съ другими, большей частью очень сложными, тѣлами; подобно настоящимъ бѣлковымъ веществамъ они нерастворимы въ алкоголѣ, почти всѣ свертываются отъ алкоголя.

1) *Нуклеопротеиды* называются такъ, потому что они образуютъ главную составную часть клѣточныхъ ядеръ. Они представляютъ собой соединенія бѣлка съ фосфорной или *нуклеиновой кислотой*. Подъ именемъ нуклеиновой кислоты разумѣется фосфорная, отчасти насыщенная основными веществами, какъ гипоксантинъ, гуанинъ, ксантинъ, и др. Поэтому составъ нуклеиновъ существенно отличается отъ собственно бѣлковыхъ веществъ; содержаніе углерода — около 41%, кислорода — около 31% и фосфора—около 5.7%.

Нуклеины обладаютъ сильно кислымъ характеромъ, въ водѣ нерастворимы, растворяются въ щелочахъ, въ разведенныхъ кислотахъ совершенно нерастворимы; они даютъ цвѣтныя реакціи бѣлковыхъ веществъ.

Ихъ составъ мало отличается отъ собственно бѣлковыхъ веществъ. Они содержатъ немного нуклеина и, значитъ, фосфора. Они обнаруживаютъ болѣе сильный кислотный характеръ, нежели бѣлки, именно, характеръ двухосновныхъ кислотъ.

2) *Гемоглобины* представляютъ собой соединенія бѣлковъ съ пигментами, въ составъ которыхъ входятъ желѣзо. Гемоглобинъ есть красящее вещество красныхъ кровяныхъ шариковъ; онъ можетъ расщепляться на бѣлокъ и *гематинъ*; очень легко соединяется съ кислородомъ, образуя *оксигемоглобинъ*, который отдаетъ свой кислородъ in vacuo или подъ вліяніемъ возстановителей. Поэтому гемоглобинъ играетъ важную роль въ дыханіи. Съ окисью углерода гемоглобинъ даетъ соединеніе, неспособное уже поглощать кислородъ, отъ этого зависитъ ядовитое дѣйствіе окиси углерода.—Оксигемоглобинъ, при обработкѣ ледяной уксусной кислотой и поваренной солью даетъ, солянокислый гематинъ - *геминъ*, кристаллизующійся въ видѣ характерныхъ, микроскопическихъ краснобурыхъ иглъ. Образованіе этихъ кристалловъ важно для открытія въ судебно-медицинскихъ изслѣдованіяхъ слѣдовъ крови.

3) *Глюкопротеиды* представляютъ собой соединенія бѣлковыхъ веществъ съ углеводами. Къ нимъ причисляютъ *муцины* или *слизи*. Подобно нуклеоальбуминамъ, они имѣютъ кислотный характеръ и нерастворимы въ чистой водѣ; растворяются въ маломъ количествѣ известковой воды (или щелочи). Полученный растворъ нейтраленъ, обладаетъ слизистой консистенціей и не свертывается при кипяченіи. Въ противоположность собственно бѣлковымъ веществамъ эти растворы не осаждаются азотной кислотой. При кипяченіи съ кислотами или щелочами образуются, съ одной стороны, синтонины или пептоны, съ другой стороны, углеводы. Благодаря присутствію (безазотистыхъ) углеводовъ содержаніе азота въ муцинахъ гораздо меньше, чѣмъ у собственно бѣлковыхъ тѣлъ; оно равняется лишь 11.7—12.3%.

416. *Альбуминоиды* по своему составу еще больше отличаются отъ собственно бѣлковыхъ веществъ. Они встрѣчаются только въ животномъ тѣлѣ и притомъ въ нерастворимомъ состояніи, такъ какъ они образуютъ органическую составную часть костнаго скелета и эпидермиса.

Различаютъ три вида: *кератинъ*, *эластинъ* и *коллагенъ*.

1) *Кератинъ* образуетъ главную составную часть эпидермиса волосъ, ногтей, копытъ и перьевъ; онъ особенно богатъ сѣрой (4—5%), часть которой легко (уже кипяченіемъ съ водой) можетъ удаляться. Только кипяченіемъ со щелочью или водянымъ паромъ подъ высокимъ давленіемъ его можно перевести въ растворъ; при этомъ наступаетъ разложеніе. Продукты его расщепленія сходны съ продуктами распада собственно бѣлковыхъ веществъ. Кератинъ даетъ ксантопротеиновую реакцію; отъ этого зависитъ окрашиваніе, которое производитъ на нашей кожѣ азотная кислота.

2) *Эластинъ* образуетъ эластическія волокна, которыя находятся въ соединительной ткани. Нагрѣваніемъ съ разведеннымъ KOH изъ него можно удалить *всю* сѣру. Этимъ эластинъ отличается отъ дру-

гихъ бѣлковыхъ веществъ. Продукты распада, получаемые при кипяченіи съ сильными щелочами, качественно одинаковы съ продуктами распада настоящихъ бѣлковъ. Въ разведенныхъ кислотахъ и щелочахъ эластинъ совершенно нерастворимъ.

3) *Коллагены* являются самыми распространенными альбуминоидами. Они образуютъ, между прочимъ, главную составную часть хряща.

Они во многомъ отличаются отъ собственно бѣлковъ. По своему составу отличаются большимъ содержаніемъ азота (17.9%); кромѣ того, въ нихъ нѣтъ ароматическихъ ядеръ; при гидролизѣ они даютъ не тирозинъ а, напротивъ того—продуктъ, котораго не даютъ бѣлковыя вещества, именно, гликоколь; вмѣстѣ съ тѣмъ появляется лейцинъ, аспарагиновая и глутаминовая кислоты.

При кипяченіи съ водой, поглощая воду, они переходятъ въ *глютинъ* или *клей*. Растворъ клея не осаждается азотной или другими минеральными кислотами, но осаждается сулемой, подкисленной соляной кислотой. Кромѣ того клей осаждается танниномъ.

417. У низшихъ животныхъ найденъ цѣлый рядъ веществъ, которыя по своимъ химическимъ свойствамъ болѣе или менѣе приближаются къ коллагенамъ или же къ эластину. Изъ нихъ слѣдуетъ упомянуть *спонгинъ*, главную составную часть губокъ: онъ гораздо устойчивѣе къ натронной щелочи и баритовой водѣ, нежели коллагенъ. При полномъ гидролизѣ кипяченіемъ съ разведенной сѣрной кислотой спонгинъ даетъ лейцинъ и гликоколь, но не тирозинъ, откуда вытекаетъ, что это есть коллагенъ.

Шелкъ продолжительнымъ кипяченіемъ можетъ расщепляться на *фиброинъ*, который отъ воды даже при 200° не измѣняется дальше, и *серицинъ* или *шелковый клей*.

Наконецъ, здѣсь можно еще назвать *корнеинъ*, органическую составную часть кораллов. При гидролитическомъ расщепленіи онъ даетъ лейцинъ и ароматическое тѣло неизвѣстнаго пока состава.

Строеніе бѣлковой молекулы.

418. Очень давно извѣстно, что молекула бѣлковъ имѣетъ весьма сложное строеніе. Синтезъ бѣлка считался и еще теперь считается высшей проблемой, которую предстоитъ разрѣшить органической химіи. Къ такому убѣжденію пришли благодаря очень большому разнообразію продуктовъ расщепленія бѣлка; при кипяченіи съ кислотами, со щелочами, при окисленіи, при ферментативныхъ дѣйствіяхъ находили все новые и новые продукты, на которые можно смотрѣть, какъ на тѣла регрессивнаго метаморфоза.

До сихъ поръ не удалось установить ни эмпирическую, ни еще того менѣе молекулярную формулу для бѣлка. Хотя на основаніи результатовъ элементарнаго анализа можно вычислять формулы, но эти формулы не могутъ удовлетворять, пока не пріобрѣтено вѣрнаго представленія о строеніи молекулы изъ простѣйшихъ группъ атомовъ. Молекулярный вѣсъ бѣлковъ извѣстенъ лишь приблизительно; были

попытки, опредѣлить его болѣе точно кріоскопическимъ методомъ, но при этомъ только и оказалось, что онъ долженъ быть очень большимъ; онъ былъ найденъ въ круглыхъ цифрахъ 15000.

Выясненію вопроса о строеніи молекулы бѣлковъ въ особенности способствовало гидролитическое расщепленіе. Можно производить его нагрѣваніемъ бѣлковыхъ веществъ въ автоклавѣ съ баритовой водой; въ такомъ случаѣ главнѣйшими продуктами распада оказывается цѣлый рядъ амидокислотъ. Послѣдующіе изслѣдователи производили гидролизъ кипяченіемъ бѣлка не съ основаніями, а съ концентрированной соляной кислотой или съ сѣрной 25%, такъ какъ оказалось, что расщепленіе бѣлка съ поглощеніемъ воды этимъ путемъ достигается легче. Впрочемъ, результатъ оказался тѣмъ же самымъ; бѣлковыя вещества и кислотами разлагаются на амидокислоты, которыя поэтому можно разсматривать, какъ камни для построенія бѣлка, совершенно такъ же, какъ крахмалъ и полиозы вообще нужно разсматривать состоящими изъ монозъ. Но въ то время, какъ каждая поліоза, по крайней мѣрѣ, высшія, почти всегда складываются изъ одной монозы, при расщепленіи каждаго бѣлка находятъ цѣлый рядъ амидокислотъ, которыя представляютъ наибольшія затрудненія дальнѣйшему раздѣленію и ихъ идентификаціи. И все же необходимо не только знать, какія амидокислоты, но и сколько различныхъ амидокислотъ получается изъ опредѣленнаго вида бѣлка, прежде чѣмъ явится возможность составить себѣ представленіе о строеніи бѣлка. Это обстоятельство вызвало громадное число изслѣдованій, благодаря которымъ проблема въ сущности можетъ считаться разрѣшенной. И здѣсь Э м и л ь Ф и ш е р ъ выработалъ общій методъ для раздѣленія амидокислотъ, тогда какъ благодаря изслѣдованіямъ А. К о с с е л я были открыты спеціальные методы для отдѣленія діамидокислотъ.

„Методъ сложныхъ эфировъ“ Ф и ш е р а основанъ на переведеніи амидокислотъ въ ихъ сложные эфиры (**199**), которые въ противоположность самимъ кислотамъ могутъ перегоняться въ вакуумѣ безъ разложенія и, слѣдовательно, могутъ быть раздѣлены фракціонированіемъ. Такимъ путемъ Ф и ш е р у удалось открыть среди продуктовъ распада нѣкоторыя новыя амидокислоты и, что еще важнѣе, разложить на отдѣльныя составныя части ту смѣсь, въ которой раньше невозможно было разобраться.

419. Въ настоящее время благодаря гидролизу извѣстны, въ качествѣ продуктовъ расщепленія бѣлковыхъ веществъ:

1) Одноосновныя моноаминокислоты: *гликоколь*, *аланинъ*, *α-амидовалерьяновая к.*, *лейцинъ* (**200**), *фенилаланинъ*.

2) Двухосновныя моноамидокислоты: *аспарагиновая к.*, *глутаминовая* (амидоглутаровая) *к.*

3) Діамидокислоты: *орнитинъ*, *лизинъ* (**200**); сюда же можно причислить и *аргининъ*, который получается присоединеніемъ ціанамида къ орнитину (**258**).

4) Гидроксил-содержащія амидокислоты: изъ нихъ *тирозинъ* (**347**) былъ уже давно извѣстенъ; позднѣе было открыто другое соединеніе

серинъ, $CH_2OH.CHNH_2.CO_2H$, который приготовленъ синтетически изъ гликолеваго альдегида:

$$CH_2OH.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} \longrightarrow CH_2OH.CH\begin{matrix}\diagup CN\\ \\ \diagdown OH\end{matrix}; + NH_3 \longrightarrow$$

$$CH_2OH.CHNH_2.CO_2H\ (199,3),$$

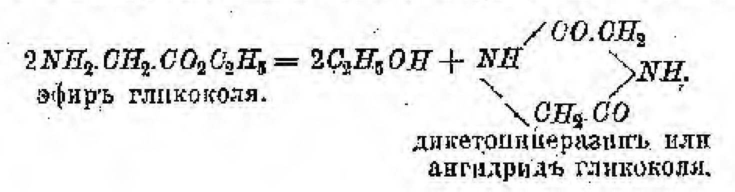
откуда вытекаетъ его строеніе, которое подтверждено было еще тѣмъ, что серинъ удалось возстановить въ α-аланинъ. Кромѣ того, здѣсь слѣдуетъ еще назвать одно сложное тѣло $C_{12}H_{26}O_6N_2$, продуктъ расщепленія казеина, диаминотриоксидодеканкарбоновую кислоту.

5) Соединенія съ однимъ азотсодержащимъ цикломъ; сюда принадлежитъ *α-пирролидинкарбоновая к.* (Фишеръ назвалъ ее пролиномъ) и *оксипирролидинъ-α-карбоновая к.* (оксипролинъ). Вѣроятно, и *гистидинъ* $C_6H_9O_2N_3$ и *триптофанъ* $C_{11}H_{12}O_2N_2$ заключаютъ въ себѣ такой же циклъ, хотя ихъ строеніе еще не вполнѣ установлено. Послѣднее соединеніе характеризуется тѣмъ, что оно даетъ съ бромной водой фіолетовый осадокъ или окрашиваніе.

6) Тѣла, содержащія сѣру: среди нихъ наиболѣе важно *цистинъ* $C_6H_{12}O_4N_2S_2$, вещество, которое уже въ началѣ прошлаго столѣтія было найдено, какъ главная составная часть отдѣльныхъ мочевыхъ камней. Строеніе его: $CO_2H.CHNH_2.CH_2S-SCH_2.CHNH_2.CO_2H$; при возстановленіи оно переходитъ въ *цистеинъ* $CO_2H.CHNH_2.CH_2SH$, который отъ окисленія на воздухѣ снова даетъ цистинъ. Строеніе цистеина доказано его образованіемъ изъ бензоилсерина (C_6H_5CO при N) сплавленіемъ съ P_2S_5, при чемъ группа CH_2OH превращается въ CH_2SH. Отщепленіемъ бензоила получается цистеинъ.

Правда, уже давно держались того мнѣнія, что амидокислоты должны сцѣпляться къ родѣ амидовъ, какъ въ глицилглицинѣ, $NH_2.CH_2.CO-NHCH_2.CO_2H$, гдѣ одна молекула гликоколя вклинивается въ карбоксильную группу другой молекулы, какъ у амидовъ кислотъ. Но также только благодаря изслѣдованіямъ Э. Фишера получено несомнѣнное рѣшенія этого вопроса. Дѣло въ томъ, что ему удалось сцѣпить другъ съ другомъ различныя остатки амидокислотъ въ только что описанной формѣ и такимъ образомъ приготовить соединенія, которыя онъ назвалъ *полипептидами* и которыя обладаютъ большимъ сходствомъ съ натуральными пептонами. Соотвѣтственно способу образованія они должны имѣть вышеуказанное строеніе.

Подробное описаніе этихъ синтетическихъ методовъ завело бы слишкомъ далеко; однако отдѣльные моменты здѣсь слѣдуетъ указать, хотя бы очень кратко. Эфиры амидокислотъ при нагрѣваніи, теряя двѣ молекулы алкоголя, переходятъ въ ангидриды, иногда даже уже при обыкновенной температурѣ:



Подъ вліяніемъ разведенной щелочи этотъ ангидридъ поглощаетъ 1 моль H_2O и переходитъ въ дипептидъ.

$$NH\left<\begin{matrix}CO\,.\,CH_2\\ CH_2\,.\,CO\end{matrix}\right>NH + H_2O = NH_2CH_2.CO.NHCH_2.CO_2H.$$

глицилглицинъ.

Если какой-нибудь дипептидъ обработать PCl_5 въ растворѣ хлористаго ацетила, то карбоксильная група превращается въ $COCl$ и этотъ хлорангидридъ можно опять вводить въ другія амидокислоты:

$$NH_2CH_2.CO.NHCH_2\,COCl + H_2NCH_2.CO_2C_2H_5 =$$
$$= HCl + NH_2.CH_2.CO.NHCH_2.CO.NHCH_2.CO_2C_2H_5.$$

Изъ этого соединенія при омыленіи получается трипептидъ и т. д.

Сходство этихъ полипептидовъ, особенно высшихъ, съ естественными пептонами вытекаетъ изъ слѣдующаго сопоставленія свойствъ, общихъ тѣмъ и другимъ: большинство изъ нихъ легко растворимо въ водѣ, легко растворяются какъ кислотами, такъ и щелочами. Они плавятся большей частью выше 200° съ разложеніемъ; имѣютъ горькій и неопредѣленный вкусъ; осаждаются фосфорно-вольфрамовой кислотой; они даютъ биуретовую реакцію, а полипептиды, тѣмъ болѣе ясную, чѣмъ длиннѣе у нихъ цѣпь. Кипяченіемъ съ концентрированной соляной кислотой въ теченіе 5 часовъ сполна гидролизуются; по отношенію къ щелочамъ при обыкновенной температурѣ они устойчивы; подъ вліяніемъ сока панкреатической железы они гидролизуются. Поэтому Фишеръ смотритъ на полученіе полипептидовъ, какъ на начало синтеза природныхъ пептоновъ. Послѣдніе, нужно предполагать, представляютъ собой смѣси различныхъ полипептидовъ, которые еще не удалось расчленить.

Что въ бѣлковыхъ веществахъ амидокислоты связаны другъ съ другомъ по способу амидовъ, вытекаетъ также изъ послѣдовательнаго разрушенія фиброина. Если облить его крѣпкой соляной кислотой, то образуется серикоинъ, который отъ кипяченія съ этой же кислотой превращается въ пептонъ. Дѣйствіемъ панкретическаго сока изъ этого пептона можно отщепить тирозинъ; на ряду съ этимъ соединеніемъ образовался новый пептонъ, который еще давалъ биуретовую реакцію. Но если этотъ второй пептонъ нагрѣвался съ баритовой водой, то названная реакція исчезала, и изъ полученныхъ теперь продуктовъ распада можно было получить дипептидъ, глициламанинъ.

Количественное изслѣдованіе продуктовъ расщепленія существенно улучшилось благодаря методу сложныхъ эфировъ Фишера. Очень кратко приходится сообщить здѣсь кое-что изъ добытыхъ результатовъ, при чемъ нужно замѣтить, что въ большинствѣ случаевъ небольше 70% (иногда даже значительно меньше) бѣлка было получено въ формѣ опредѣленныхъ соединеній; остальной значительный остатокъ нельзя было дальше опредѣлять въ виду чрезвычайныхъ трудностей этихъ изслѣдованій.

Отдѣльныя бѣлковыя вещества обнаруживаютъ простое строеніе, такъ какъ при своемъ расщепленіи они даютъ почти исключительно только одну амидокислоту. Сюда принадлежатъ сальминъ и клупеинъ, вещества, которыя были получены Косселемъ изъ тестикулъ ло-

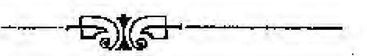
сосц и сельди и которыя даютъ 84.3 или 82.2% аргинина. Въ преобладающемъ большинствѣ случаевъ бѣлковыя вещества даютъ, однако, цѣлый рядъ амидокислотъ, разумѣется въ очень различномъ количествѣ въ пользу отдѣльныхъ членовъ. Лейцинъ почти всегда количественно преобладаетъ, такъ, напр., въ гемоглобинѣ, кератинѣ и эластинѣ; только въ фиброинѣ и желатинѣ онъ сильно уступаетъ, но зато въ нихъ оказывается въ большомъ количествѣ гликоколь. Изъ двухосновныхъ аминокислотъ большей частью находили аспарагинъ въ небольшомъ количествѣ; въ казеинѣ оказывается въ значительномъ количествѣ глутаминъ. Тирозинъ является главнымъ продуктомъ распада фиброина на ряду съ аланиномъ и гликоколемъ. Цистинъ представляетъ важную составную часть кератина; изъ волосъ коровы можно было получить его въ количествѣ 8%. Слѣдующая таблица даетъ нѣкоторое представленіе; цифры означаютъ проценты:

	Гемоглобинъ.	Казеинъ.	Клей.	Кератинъ изъ рога.	Фиброинъ.
Гликоколь	0	0	16.5	4.7	много.
Аланинъ	4	0.9	0.8	—	21
Лейцинъ	27.8	10.5	2.1	7.1	1.5
Аспарагиновая к.	4.3	1.2	0.6	—	—
Глутаминовая к.	1.7	10.7	0.9	3.7	—
Аргининъ	5.2	4.8	7.6	—	1
Гистидинъ	10.5	2.6	0.4	—	—
Тирозинъ	1.3	4.5	—	3.2	10
Пролинъ	2.3	3.2	5.2	3.4	—
Цистинъ	0.3	0.1	—	8	—

Полученный теперь взглядъ на строеніе бѣлковой молекулы позволяетъ теоретически предвидѣть почти безконечное разнообразіе бѣлковыхъ веществъ, даже если принять во вниманіе только различіе въ качественномъ и количественномъ отношеніи амидокислотъ, изъ которыхъ онѣ построены. Однако сюда прибавляются еще другія основанія, которыя говорятъ за то, что это число должно увеличиться. Во-первыхъ, пространственныя отношенія. Многія амидокислоты содержатъ асимметрическіе атомы C; если ихъ въ бѣлковой молекулѣ имѣется n, то число пространственныхъ изомеровъ 2^n. Во-вторыхъ, полипептиды могутъ отличаться другъ отъ друга сцѣпленіемъ остатковъ амидокислоты, напр., въ случаѣ діамидокислотъ, когда одна или другая амидная группа сцѣплена съ остальной частью молекулы. Въ-третьихъ, группа—$CO.NH$— можетъ являться какъ въ этой формѣ, такъ и въ таутомерной съ ней— $C(OH):N$—. Наконецъ, при этомъ сказывается величина бѣлковой молекулы. Мы видѣли выше, что вѣсъ ея около 15000. Средній молекулярный вѣсъ количественно преобладающихъ амидокислотъ около 135, значитъ, за вычетомъ $1H_2O = 117$. Слѣдовательно, каждое звено бѣлковой молекулы вѣситъ въ среднемъ 117, откуда слѣдуетъ, что бѣл-

ковая молекула содержала бы около 128 амидокислотныхъ остатковъ. Если же принять во вниманіе, что при помощи синтезовъ Фишера былъ полученъ, какъ самые высшіе амидокислотные остатки, лишь гептапептиды, то оказывается, что Эмилъ Фишеръ справедливо смотрѣлъ на свои геніальныя изслѣдованія только, какъ на начало синтеза бѣлка.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.



Опечатки:

Стр.	*Строка.*	*Напечатано.*	*Должно быть.*
10	5 снизу	будутъ имѣть	будетъ имѣть
39	7 сверху	$CH_3CHCHCH_3$ $CH \quad CH_3$	$CH_3.CH.CH.CH_3$ CH_3CH_3
64	24 „	налкиловъ	алкиловъ
78	4 „	$\underset{III}{C_2H_5N} \quad \underset{III}{C_2H_5O_2}$	$\underset{III}{C_3H_5N} \quad \underset{III}{C_3H_6O_2}$
118	19 снизу	$CH_3.CH.CH_2$	$CH_3.CH.CH_2$
141	16 сверху	$CH_2 \langle {OC_2H_5O \atop OC_2H_5O}$	$R.\ CH \langle {OC_2H_3O \atop OC_2H_3O}$
141	18 „	$CH_2(OH)_2$	$R.\ CH(OH)_2$
148	16 снизу	$NH_2.CH_2.(CH_2)_3CH_2.NH$	$NH_2CH_2(CH_2)_3CH_2NH_2$
169	Рис. 53.	Дебромэруковая	Дибромэруковая
183	9 сверху	$Cu \langle {O.CH.CO_2Na \atop O.CH.CO_2Na} + 2H_2O$	$Cu \langle {O.CH.CO_2Na \atop O.CH.CO_2Na}$
267	1 „	несмотря навидимо	несмотря на видимо.
271	17 снизу	$CH—CH$ ‖ ‖ $CH \quad CH$ \ / CH	$CH—CH$ ‖ ‖ $CH \quad CH$ \ / CH_2.
286	12 „	K_2SO_4	K_2SO_3
303	25 „	$C_6H_4AsC_6H_5$	$C_6H_5As_2C_6H_5$
399	10 „	CH_3 (кольцо) $CH_3 \quad CH_3$	CH_3 (кольцо) $CH_3 \quad CH_3$ N